Methode zur Spurenbestimmung von Zinn in Gesteinen durch Neutronenaktivierungsanalyse

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Diether Schmidt
geboren in Gießen

Marburg 1968

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Methode zur Spurenbestimmung von Zinn in Gesteinen durch Neutronenaktivierungsanalyse

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Diether Schmidt
geboren in Gießen

Marburg 1968

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am 26.6.1968
Tag der mündlichen Prüfung am 6.7.1968

Berichterstatter: Professor Dr. K. STARKE
Mitberichterstatter: Professor Dr. C. MAHR

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	5
2.	PROBLEME DER AKTIVIERUNGSANALYSE VON ZINN	8
2.1.	Die Häufigkeit des Elements Zinn	8
2.2.	In der Natur vorkommende stabile Zinn-Isotope und ihre (n, γ)-Kernreaktionsprodukte	8
2.3.	Abschätzung der erreichbaren Empfindlichkeit	15
2.4.	Überblick über einige bisher publizierte radiochemische Trennungsgänge für Zinn	18
2.5.	Frühere Bestimmungen von Zinn in Gesteinen und Meteoriten	19
3.	NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE UNTER VERWENDUNG DES REINEN BETASTRAHLERS ^{121}Sn	22
3.1.	Messung reiner ß-Strahler niedriger Energie	22
3.2.	Versuche zur Darstellung dünner Schichten von Zinn-Niederschlägen durch Fällung	24
3.3.	Erzeugung dünner Zinnmetallfilme durch thermische Zersetzung von Stannan	28
4.	NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE MIT EXTRAKTIONS-TRENNUNGSGANG ÜBER DAS 41 min - ISOTOP ^{123}Sn	31
4.1.	Einleitung	31
4.1.1.	Verwendung des Gammastrahlers ^{123}Sn	31
4.1.2.	Allgemeine Vorteile der Flüssig-Flüssig-Extraktion	33

Seite

4.1.3. Extraktion von radiochemisch reinem Zinn mit Thenoyltrifluoraceton 33

4.2. Bestrahlung im Kernreaktor 34

4.3. Neutronenfluß-Monitoren 36

4.3.1. Verschiedene gebräuchliche Ausführungen von Standards 36

4.3.2. Entwicklung einer stabilen Zinn-Lösung für die Bestrahlung 38

4.3.3. Herstellung der Standards 39

4.4. Vorbereitung der Bestrahlungsproben 40

4.5. Entwicklung des radiochemischen Trennungsganges 41

4.5.1. Aufschluß der Probe 41

4.5.2. Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TTA 44

4.5.3. Weitere extraktive Reinigungsschritte 46

4.5.4. Messung durch Gammaspektrometrie 49

4.5.5. Bestimmung der chemischen Ausbeute über den Tracer $^{113}Sn/^{113m}In$ 53

4.5.6. Arbeitsvorschrift zum Trennungsgang 62

4.6. Radiochemische Reinheit und weitere Störungsmöglichkeiten 64

4.7. Berechnung der Ergebnisse 68

5. BESTIMMUNG VON ZINN IN GESTEINEN 71

5.1. Bärhalde-Granit 71

5.2. Standard-Diabas W-1 72

5.3. Diskussion der Ergebnisse 72

6. ZUSAMMENFASSUNG 76

7. DANKSAGUNGEN 79

8. LITERATURVERZEICHNIS 81

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Unsere Vorstellungen über die Entstehung und Entwicklung des Universums sowie über die Bildung des Planetensystems erfordern zu ihrer sicheren Begründung eine möglichst umfassende und genaue Kenntnis der relativen Häufigkeiten der chemischen Elemente im Kosmos. Diese mittleren Elementhäufigkeiten, auch als "kosmische Häufigkeiten" bezeichnet, lassen sich zur Zeit vor allem auf zwei Wegen bestimmen: Einerseits aus der spektralanalytischen Untersuchung des emittierten oder absorbierten Lichtes der Fixsterne und Gaswolken, zum anderen aus der Analyse der Meteoriten im irdischen Laboratorium. Besonders die häufigste Klasse der Steinmeteoriten, die der Chondrite, gilt heute in ihrer chemischen Zusammensetzung als der durchschnittlichen kosmischen Häufigkeit der Elemente am ähnlichsten [1,2]. Die Untersuchung möglichst vieler irdischer Gesteinsproben wiederum läßt Aufschlüsse über die Bildung der festen Erdkruste, der Ozeane und der Atmosphäre erwarten. Auch können nur mit Hilfe solcher Daten Differenzierungsprozesse und chemische Fraktionierungen im Laufe der Erdgeschichte verstanden werden, die zur Entstehung der vielfältigen Gesteine und Mineral-Lagerstätten führten.

Für die zuverlässige Bestimmung der sehr geringen Gehalte an Spurenelementen in geochemischen und kosmochemischen Proben erwies sich, etwa seit dem Jahre 1950, die Neutronenaktivierungsanalyse in zunehmendem Maße als eine der besten Methoden [3,4]. Ihre besonderen Vorteile sind extrem hohe Empfindlichkeit für viele Elemente und die im Prinzip der Methode begründete Vermeidbarkeit jeder Störung durch mit den Reagenzien eingeschleppte Spuren des gesuchten Elements [5]. Die Aktivierung mit schnellen Neutronen, erzeugt durch einen Neutronengenerator, eignet sich vor allem zur Bestimmung der leichteren Elemente etwa bis zum Silicium, die nur eine

recht geringe Zahl radioaktiver Isotope mit meist sehr kurzen Halbwertszeiten besitzen [6]). Daher kann durch eine sehr kurze Aktivierungszeit (Sekunden) die Störung, die von anderen Elementen in der Probenmatrix herrührt, stark vermindert werden, wodurch sehr oft eine zerstörungsfreie Analyse (ohne chemische Trennungen) möglich wird. Bei den schwereren Elementen werden durch die energiereichen schnellen Neutronen (üblicherweise 14 MeV) viele Neben= reaktionen hervorgerufen, welche die Verteilung der durch die Aktivierung gewonnenen Isotope des gesuchten Elements und der Begleitelemente in der Matrix zu unübersichtlich machen. In diesen Fällen bevorzugt man zur Aktivierung die thermischen Neutronen eines Kernreaktors, die durch (n, γ)-Reaktionen meist nur ein einziges oder ganz wenige radio= aktive Isotope für jedes Element erzeugen. Zur Vermeidung langer Transportzeiten ist ein Forschungsreaktor am Arbeits= ort dann wünschenswert.

Die in einem modernen Reaktor zugänglichen hohen Flüsse an thermischen Neutronen rufen in der komplexen Matrix einer Gesteinsprobe oder eines Meteoriten eine Vielzahl von radio= aktiven Nukliden hervor. Der Aktivierung muß deshalb meistens eine radiochemische Abtrennung des gesuchten Elements folgen, die je nach den Bedingungen der Strahlungsmessung evtl. bis zur radiochemischen Reinheit gehen muß. Dabei wird eine fest= gelegte Menge des zu bestimmenden Elements als inaktiver Träger zugegeben, so daß die Trennung mit makroskopischen Mengen unter Verwendung der gewohnten analytischen Techniken der Halbmikrochemie vorgenommen werden kann. Die Trennung braucht nicht quantitativ zu verlaufen, da die chemische Ausbeute beispielsweise durch Vergleich des am Schluß er= haltenen Niederschlags mit der am Anfang eingesetzten Menge von inaktivem Träger leicht bestimmt werden kann.

Die vorliegende Arbeit hatte die Entwicklung eines neuen, kürzeren und bequemeren Trennungsganges zum Ziel. Darauf aufbauend sollte eine relativ schnelle Methode zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Zinn als Spurenbestandteil in Gesteinen entwickelt werden. Dieses Element wurde gewählt, da über seine Häufigkeit in geochemischen und kosmochemischen Proben, im Gegensatz zu manchen der Neutronenaktivierungsanalyse besonders leicht zugänglichen Elementen, erst recht spärliche und sich teilweise widersprechende Daten vorliegen. Die Gründe für die geringe Zahl von Veröffentlichungen über Zinn scheinen einmal in den für die Analytik ungünstigen chemischen Eigenschaften des Metalls zu beruhen. Außerdem liegt es, was die Empfindlichkeit der Methode und die nuklearen Eigenschaften der Zinnisotope betrifft, fast an der Grenze der heutigen Möglichkeiten der Neutronenaktivierungsanalyse. Trotz dieser Nachteile ist die erreichbare Empfindlichkeit im Falle der Aktivierungsanalyse immer noch günstiger als bei anderen spurenanalytischen Techniken.

2. PROBLEME DER AKTIVIERUNGSANALYSE VON ZINN

2.1. Die Häufigkeit des Elements Zinn

Die bisher in der Literatur publizierten Spurenanalysen auf Zinn in geochemischen und kosmochemischen Proben ergeben Werte in der Größenordnung von 1 bis 10 ppm (Tabelle 1). Auffallend ist dabei, daß bei zunehmender Verfeinerung der analytischen Methoden die angegebenen Werte für vergleichbare Proben stark sinken. Die älteren, mit klassischen instrumentellen Verfahren (Kolorimetrie, Spektrometrie) durchgeführten Analysen, besonders wenn sie vorherige Anreicherung des Spurenelements erfordern, lassen wegen der unvermeidlichen Störung durch die Blindgehalte an Zinn in den Reagenzien leicht zu hohe Werte erscheinen. So fanden GOLDSCHMIDT und PETERS (1933) [15]) eine durchschnittliche Konzentration von 80 ppm Zinn in magmatischen Gesteinen, im Gegensatz zu 2 ppm durch ONISHI und SANDELL (1957) [11]). Sogar Standard-Gesteine wie G-1 und W-1, die erst vor kurzem von mehreren Autoren mit unterschiedlichen Verfahren analysiert wurden, lieferten recht abweichende Ergebnisse. Auch aus diesem Grunde sind weitere unabhängige Bestimmungen der Häufigkeit von Zinn notwendig und wünschenswert.

2.2. In der Natur vorkommende stabile Zinn-Isotope und ihre (n, γ)-Kernreaktionsprodukte

Zinn hat mit zehn die größte Zahl stabiler Isotope unter allen Elementen. Durch die enge Nachbarschaft mehrerer stabiler Zinnisotope werden gleichzeitig die für die Aktivierung verfügbaren Isotope eingeschränkt, da bei den meisten (n, γ)-Prozessen aus einem stabilen wieder ein stabiles Zinnisotop entsteht. Tabelle 2 bringt die für die

Tabelle 1 : Einige Daten über die Konzentration von Zinn in Gesteinen und Meteoriten

Autor	Jahr	Lit.-Zitat	Methode	Objekt	Konzentration (ppm Sn)
HAMAGUCHI et al.	(1964)	[7]	Abschätzung	Erdkruste (durchschnittlicher Zinn-Gehalt)	3.1
--"--	(1962)	[8]	Aktivierungs-analyse	G-1 W-1	3.4 3.4
Masako SHIMA	(1964)	[9]	Kolorimetrie	15 Chondrite 1 Kohliger Chondrit 16 Eisen-Meteorite	0.43 1.05 0.2 bis 7.72
BROOKS, AHRENS und TAYLOR	(1960)	[10]	UV-Spektrometrie nach Anionenaus=tausch-Anreicherung	G-1 W-1	8.0 ; 9.6 8.7 ; 8.7
ONISHI und SANDELL	(1957)	[11]	Kolorimetrie	80 Granite 36 Basalte 13 Ultramafische Gesteine Chondrite Eisenmeteoriten G-1 W-1	3 1.5 0.5 1 0.5 bis 10 2 ; 2.5 2.5 ; 3.0
WINCHESTER und ATEN	(1957)	[12]	Kolorimetrie	8 Eisenmeteoriten	0.8 bis 20.2
BARSUKOV	(1957)	[13]	Spektroskopie	Granite	3 bis 5
KOLBE	(1965)	[14]	Lichtbogen-Spektralphotometrie	77 Granite	2.0 bis 4.4

Neutronen-Aktivierungsanalyse wichtigen Daten der Zinn=isotope. Der Ausschnitt aus der Nuklidkarte [16]) (Abb. 1, Seite 11) zeigt die in diesem Kapitel geschilderten Probleme besonders anschaulich.

Bei der Auswahl eines geeigneten Isotops für die Aktivierung müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden:

(1) Die natürliche Häufigkeit des entsprechenden Isotops. Für das Element Zinn ist hier das Nuklid ^{120}Sn mit einem Anteil am natürlichen Isotopengemisch von 32,85% das günstigste.

(2) Der Isotopen-Wirkungsquerschnitt für den Einfang thermischer Neutronen. Die Isotope des Zinns zeigen hierin erhebliche Unterschiede, die die bei einer Bestrahlung erreichbare Aktivität mitbestimmen. Er variiert von 1.10^{-3} barn (^{122}Sn) bis zu 1.3 barn (^{112}Sn). Das häufigste Isotop ^{120}Sn hat mit 0.14 barn einen relativ kleinen Wirkungsquerschnitt, verglichen mit aktivierungsanalytisch besonders günstigen Elementen wie ^{59}Co (20 barn) oder ^{151}Eu (1500 barn).

(3) Die Halbwertszeit des als Aktivierungsprodukt ent=stehenden radioaktiven Zinnisotops. Zu kurze Halb=wertszeiten (weniger als ein Tag) schließen manche Zinnisotope dann von der Verwendung aus, wenn mit einem Transport der Proben vom Reaktor bis zum Labor (1 bis 2 Tage) gerechnet werden muß, weil ein Reaktor nicht am Institutsort vorhanden ist. Zu lange Halb=wertszeiten, z.B. 100 Tage, ergeben geringe Aktivitäten bei den niedrigen Wirkungsquerschnitten der Zinnisotope. 99% der Sättigungs-Aktivität für ein Nuklid werden bei einer Bestrahlung über 7 Halbwertszeiten erreicht. Unter normalen Bedingungen ist eine Aktivierungsdauer von maximal 1 bis 2 Wochen möglich und sinnvoll.

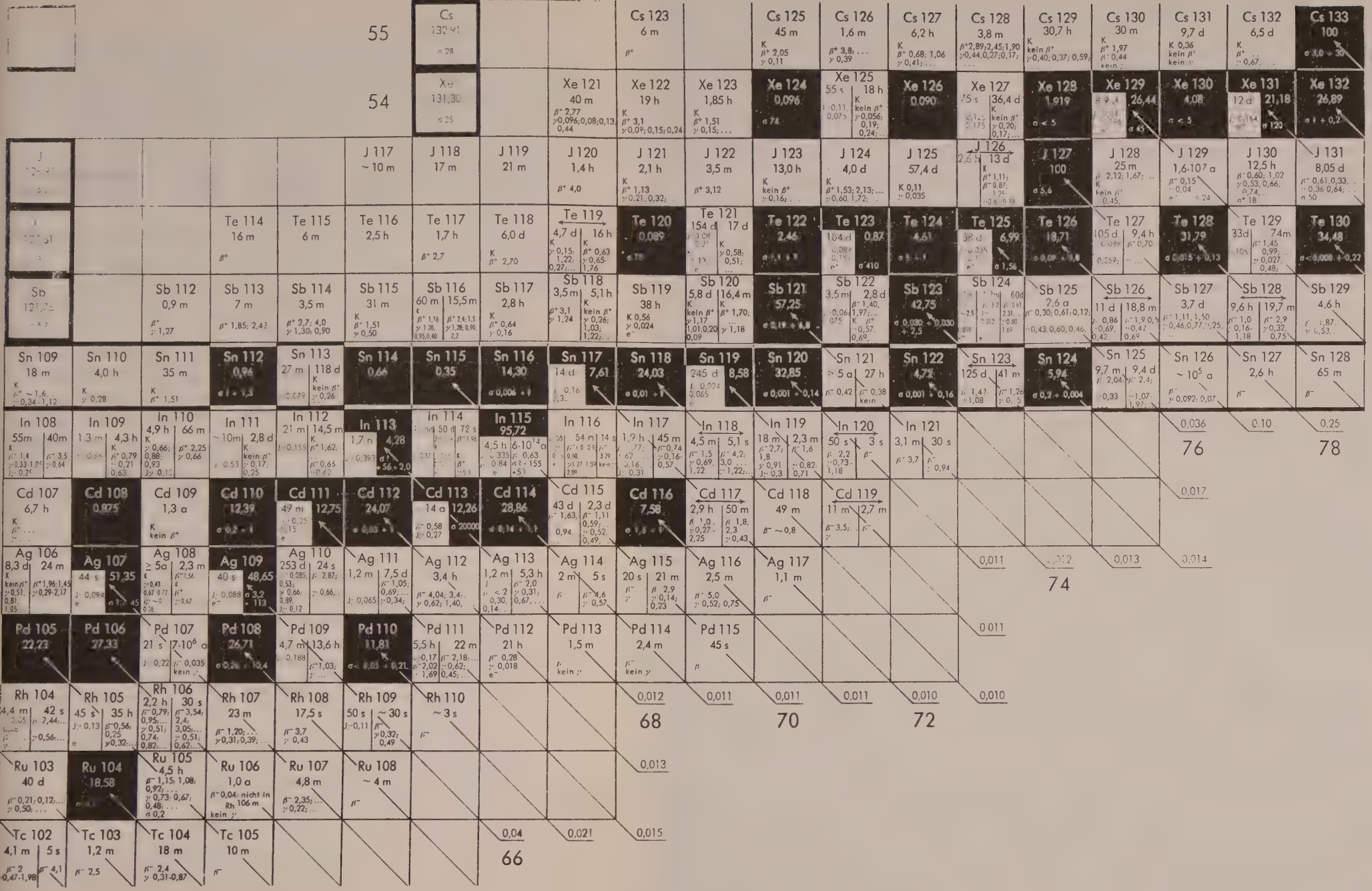
55
54
Cs 132 91 σ 28
Xe 131,30 σ 25
Cs 123 6 m β+
Cs 125 45 m K β+ 2,05 γ 0,11
Cs 126 1,6 m β+ 3,8; ... γ 0,39
Cs 127 6,2 h K β+ 0,68; 1,06 γ 0,41; ...
Cs 128 3,8 m β+ 2,89; 2,45; 1,90 γ 0,44; 0,27; 0,17; ...
Cs 129 30,7 h K kein β+ γ 0,40; 0,37; 0,59;
Cs 130 30 m K β+ 1,97 n 0,44 kein γ
Cs 131 9,7 d K 0,36 kein β' kein γ
Cs 132 6,5 d K β+ ... γ 0,67; ...
Cs 133 100 σ 3,0 + 30
Xe 121 40 m β+ 2,77 γ 0,096; 0,08; 0,13; 0,44
Xe 122 19 h K β+ 3,1 γ 0,09; 0,15; 0,24
Xe 123 1,85 h K β+ 1,51 γ 0,15; ...
Xe 124 0,096 σ 74
Xe 125 55 s | 18 h K kein β+ γ 0,056; 0,19; 0,24; ...
Xe 126 0,090
Xe 127 75 s | 36,4 d K kein β+ γ 0,20; 0,17; ...
Xe 128 1,919 σ < 5
Xe 129 26,44 σ 45
Xe 130 4,08 σ < 5
Xe 131 12 d | 21,18 σ 120
Xe 132 26,89 σ 1 + 0,2
J 117 ~ 10 m
J 118 17 m
J 119 21 m
J 120 1,4 h β+ 4,0
J 121 2,1 h K β+ 1,13 γ 0,21; 0,32; ...
J 122 3,5 m β+ 3,12
J 123 13,0 h K kein β+ γ 0,16; ...
J 124 4,0 d K β+ 1,53; 2,13; ... γ 0,60; 1,72; ...
J 125 57,4 d K 0,11 γ 0,035
J 126 13 d K β+ 1,11; β− 0,87; ...
J 127 100 σ 5,6
J 128 25 m β− 2,12; 1,67; ... K kein β+ 0,45
J 129 1,6·10⁷ a β− 0,15 n 0,04 e− σ 24
J 130 12,5 h β− 0,60; 1,02 γ 0,53; 0,66; 0,74; ... n* 18
J 131 8,05 d β− 0,61; 0,33; ... n 0,36 0,64; ... σ 50
Te 114 16 m β+
Te 115 6 m
Te 116 2,5 h
Te 117 1,7 h β+ 2,7
Te 118 6,0 d K β+ 2,70
Te 119 4,7 d | 16 h K γ 0,15; 1,22; 0,27; ... | K β+ 0,63 γ 0,65; 1,76
Te 120 0,089
Te 121 154 d | 17 d K γ 0,58; 0,51;
Te 122 2,46
Te 123 0,87 σ 410
Te 124 4,61
Te 125 6,99 σ 1,56
Te 126 18,71
Te 127 105 d | 9,4 h β− 0,70 n 0,039; ...
Te 128 31,79 σ 0,015 + 0,13
Te 129 33d | 74m β− 1,45; 0,99; γ 0,027; 0,48; ...
Te 130 34,48 σ < 0,008 + 0,22
Sb 112 0,9 m β+ γ 1,27
Sb 113 7 m β+ 1,85; 2,42
Sb 114 3,5 m β+ 2,7; 4,0 γ 1,30; 0,90
Sb 115 31 m K β+ 1,51 γ 0,50
Sb 116 60 m | 15,5 m ε β+ 1,16 γ 1,28, 0,95, 0,40 | β+ 2,4; 1,5 γ 1,28, 0,90 2,2
Sb 117 2,8 h K β+ 0,64 γ 0,16
Sb 118 3,5 m | 5,1 h β+ 3,1 γ 1,24 | K kein β+ γ 0,26; 1,03; 1,22; ...
Sb 119 38 h K 0,56 γ 0,024 e−
Sb 120 5,8 d | 16,4 m K kein β+ γ 1,17 1,01, 0,20 0,09 | K β+ 1,70; ... γ 1,18
Sb 121 57,25 σ 5,9 + 5,8
Sb 122 3,5 m | 2,8 d β− 1,40, 1,97; ... 0,06 0,75 | K β+ 0,57, 0,69
Sb 123 42,75 σ 0,030 + 0,030 + 2,5
Sb 124 60 d β− 2,31, 0,60 1,69
Sb 125 2,6 a β− 0,30; 0,61; 0,12; 0,43, 0,60, 0,46, ...
Sb 126 11 d | 18,8 m γ 0,86 0,69, 0,42 | β− 1,9 0,4 0,42 0,69
Sb 127 3,7 d β− 1,11; 1,50 γ 0,46; 0,77; 1,25; ...
Sb 128 9,6 h | 19,7 m β− 1,0 | 2,9 γ 0,16; 0,32; 1,18 | 0,75
Sb 129 4,6 h β− γ 0,87; 0,53; ...
Sn 109 18 m K β+ ~ 1,6; γ 0,34; 1,12
Sn 110 4,0 h K γ 0,28
Sn 111 35 m K β+ 1,51
Sn 112 0,96 σ 1 + 1,3
Sn 113 27 m | 118 d 0,079 | K kein β+ γ 0,26
Sn 114 0,66
Sn 115 0,35
Sn 116 14,30 σ 0,006 + 1
Sn 117 14 d | 7,61 γ 0,16 1,3
Sn 118 24,03 σ 0,01 + ...
Sn 119 245 d | 8,58 γ 0,024 0,065 e
Sn 120 32,85 σ 0,001 + 0,14
Sn 121 > 5 a | 27 h β− 0,42 | β− 0,38 kein
Sn 122 4,72 σ 0,001 + 0,16
Sn 123 125 d | 41 m β− 1,42 γ 1,08 | β− 1,26 γ 0,3
Sn 124 5,94 σ 0,2 + 0,004
Sn 125 9,7 m | 9,4 d β− 2,04; ... 0,33 | β− 2,4; ... 1,07, 1,92
Sn 126 ~ 10⁵ a β− γ 0,092; 0,07
Sn 127 2,6 h β−
Sn 128 65 m β−
In 108 55m | 40m K β+ 1,4 γ 0,33; 1,10⁵ 1; 0,2⁵ | β+ 3,5 γ 0,64
In 109 1,3 m | 4,3 h K β+ 0,79 0,21 0,63
In 110 4,9 h | 66 m K γ 0,66; 0,88; 0,93 J γ 0,15 | β+ 2,25 γ 0,66
In 111 ~ 10m | 2,8 d K kein β+ γ 0,17; 0,25
In 112 21 m | 14,5 m K β+ 1,62; ... β− 0,65 0,62
In 113 1,7 h | 4,28 σ 56 + 2,0
In 114 50 d | 72 s β− 1,98 K β+
In 115 95,72 4,5 h | 6·10¹⁴ a γ 335 β− 0,63 0,84 n 2 · 155 e | +51
In 116 54 m | 14 s β− 0,60, 3,29 1,09 2,09
In 117 1,9 h | 45 m β− 0,74 γ 0,16 0,57
In 118 4,5 m | 5,1 s β− 1,5 γ 0,69, 1,22 | β− 4,2; 3,0 ...; 1,22; ...
In 119 18 m | 2,3 m β− 2,7; 1,8 γ 0,91 J; 0,3 | β− 1,6 0,82, 0,71
In 120 50 s | 3 s β− 2,2 0,73 1,18 | β−
In 121 3,1 m | 30 s β− 3,7 | β− γ 0,94
Cd 107 6,7 h K β+ ...
Cd 108 0,875 σ 0,2 + 1
Cd 109 1,3 a K kein β+
Cd 110 12,39 σ 0,2 + 1
Cd 111 49 m | 12,75 0,25 0,15 e
Cd 112 24,07 σ 0,65 + 1
Cd 113 14 a | 12,26 β− 0,58 J; 0,27 | σ 20000
Cd 114 28,86 σ 0,14 + 1
Cd 115 43 d | 2,3 d β− 1,63; 0,94 | β− 1,11 0,59; 0,52 0,49
Cd 116 7,58 σ 1,5 + 1
Cd 117 2,9 h | 50 m β− 1,0 γ 0,27; 2,25 | β− 1,8; 2,3 γ 0,43
Cd 118 49 m β− ~ 0,8
Cd 119 11 m | 2,7 m β− 3,5; ... | β−
Ag 106 8,3 d | 24 m K kein β+ γ 0,51; 0,81; 1,05 | β+ 1,96; 1,45 γ 0,29; 2,17
Ag 107 44 s | 51,35 J; 0,094 e | σ 37 + 45
Ag 108 ≥ 5a | 2,3 m ε γ 0,43 0,67 0,72 J; ~0 0,38 | β− 1,56 K β+ γ 0,62
Ag 109 40 s | 48,65 J; 0,088 e− | σ 3,2 + 113
Ag 110 253 d | 24 s 0,085; 0,53; γ 0,66; 0,89 J; 0,12 | β− 2,87; γ 0,66, ...
Ag 111 1,2 m | 7,5 d J; 0,065 | β− 1,05; 0,69; ... γ 0,34;
Ag 112 3,4 h β− 4,04; 3,4; ... γ 0,62; 1,40, ...
Ag 113 1,2 m | 5,3 h J < 2 0,30, 0,14 | β− 2,0 γ 0,31; 0,67, ...
Ag 114 2 m | 5 s β | β− 4,6 γ 0,57
Ag 115 20 s | 21 m β− γ | β 2,9 γ 0,14; 0,23
Ag 116 2,5 m β− 5,0 γ 0,52; 0,75
Ag 117 1,1 m β−
Pd 105 22,23
Pd 106 27,33
Pd 107 21 s | 7·10⁶ a J 0,22 | β− 0,035 kein γ
Pd 108 26,71 σ 0,26 + 10,4
Pd 109 4,7 m | 13,6 h 0,188 | β− 1,03; γ ...
Pd 110 11,81 σ < 0,05 + 0,21
Pd 111 5,5 h | 22 m 0,17 | β− 2,18; ... 2,02 | γ 0,62; 0,45; ... 1,69
Pd 112 21 h β− 0,28 γ 0,018 e−
Pd 113 1,5 m β− kein γ
Pd 114 2,4 m β− kein γ
Pd 115 45 s β
Rh 104 4,4 m | 42 s 0,05 | β+ 2,44; ... γ 0,56; ...
Rh 105 45 s | 35 h J; 0,13 e | β− 0,56; 0,25 γ 0,32; ...
Rh 106 2,2 h | 30 s β− 0,79; 0,95; ... γ 0,51; 0,74; 0,82; ... | β− 3,54; 2,4; 3,05; ... γ 0,51; 0,62; ...
Rh 107 23 m β− 1,20; ... γ 0,31; 0,39; ...
Rh 108 17,5 s β− 3,7 γ 0,43
Rh 109 50 s | ~ 30 s J; 0,11 | β− γ 0,32; 0,49
Rh 110 ~ 3 s β−
Ru 103 40 d β− 0,21; 0,12; ... γ 0,50; ...
Ru 104 18,58
Ru 105 4,5 h β− 1,15; 1,08; 0,92; ... γ 0,73; 0,67; 0,48; ... σ 0,2
Ru 106 1,0 a β− 0,04; nicht in Rh 106 m kein γ
Ru 107 4,8 m β− 2,35; ... γ 0,22; ...
Ru 108 ~ 4 m β−
Tc 102 4,1 m | 5 s β− 2 0,47-1,98 | β− 4,1
Tc 103 1,2 m β− 2,5
Tc 104 18 m β− 2,4 γ 0,31-0,87
Tc 105 10 m β−
0,010
0,011
0,012
0,013
0,014
0,015
0,017
0,036
0,04
0,10
0,21
0,25
66
68
70
72
74
76
78

Tabelle 2 : Aktivierungsdaten der Zinn-Isotope (Nuklidkarte [16]))

Isotop	Natürliche Häufigkeit (%)	Wirkungs-querschnitt (barn)	Aktivierungs-produkt	Halbwerts-zeit	Wichtigste Strahlung (MeV) β^-	γ
^{112}Sn	0.96	1.3	^{113}Sn	118 d	EC	(0.393)
^{116}Sn	14.30	6.10^{-3}	^{117m}Sn	14 d	-	0.160
^{118}Sn	24.03	10.10^{-3}	^{119m}Sn	245 d	-	IT
^{120}Sn	32.85	0.14	^{121}Sn	27.5 h	0.38	--
^{122}Sn	4.72	1.10^{-3}	$^{123(m)}Sn$	125 d	1.42	1.08
		0.16	$^{123(m)}Sn$	41 m	1.26	0.153
^{124}Sn	5.94	0.2	^{125m}Sn	9.7 m	2.04	0.331
		4.10^{-3}	^{125}Sn	9.4 d	2.4	1.07 1.97

(4) Die Art der von dem entstandenen radioaktiven Isotop emittierten Strahlung. Wegen der einfachen Nachweis= barkeit und der Möglichkeit zur Unterscheidung ver= schiedener im Gemisch vorliegender radioaktiver Nuklide bevorzugt man heute allgemein Gammastrahler. Falls dennoch reine ß-Strahler zur Messung verwendet werden müssen, spielt die maximale ß-Energie der ausgesandten Strahlung eine wesentliche Rolle.

Die erreichbare Empfindlichkeit hängt erwartungsgemäß sehr von der angewendeten experimentellen Technik ab. So bestimmt die chemische Ausbeute des meist notwendigen Trennungsganges die Aktivität der am Schluß vorliegenden Meßpräparate.

Bei Beachtung der angeführten Gesichtspunkte läßt sich unter den für die Aktivierung in Frage kommenden Zinnisotopen folgende Auswahl treffen:

GRUPPE 1: Gamma-Strahler

(1) $^{112}Sn\ (n, \gamma)\ ^{113}Sn$

Vorteile: Höchster Wirkungsquerschnitt aller Zinn-Isotope (1.3 barn)

Nachteile: Niedrige Isotopenhäufigkeit (0.96%)
Lange Halbwertszeit (118 d).
Indirekter gammaspektrometrischer Nachweis über Tochternuklid ^{113m}In.
Erreichbare Empfindlichkeit nicht sehr günstig.

(2) $^{116}Sn\ (n, \gamma)\ ^{117m}Sn$

Vorteile: Leicht nachweisbarer Gamma-Peak (160 keV).
Nicht zu lange Halbwertszeit (14 d).
Günstige Isotopenhäufigkeit (14.30%).

Nachteile: Sehr niedriger Einfang-Wirkungs=querschnitt (0.006 barn)
Empfindlichkeit noch etwas geringer als für ^{112}Sn.

(3) $^{122}Sn\ (n, \gamma)\ ^{123(m)}Sn$

Vorteile: Zweithöchste erreichbare Empfindlich=keit bei allen gammastrahlenden Zinn=isotopen.
Kurze Bestrahlungsdauer möglich.
Annehmbarer Wirkungsquerschnitt (0,16 barn).

Nachteile: Die chemischen Untersuchungen müssen in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Kernreaktor vorgenommen werden.
Der Trennungsgang darf nicht mehr als 1 bis 2 Stunden beanspruchen.
(Halbwertszeit 41 min).

(4) $^{124}Sn\ (n, \gamma)\ ^{125m}Sn$

Vorteile: Höchste erreichbare Empfindlichkeit bei allen gammastrahlenden Zinnisotopen.
Sehr kurze Bestrahlung wäre sinnvoll.
Annehmbarer Wirkungsquerschnitt (0,2 barn).

Nachteile: Zu kurze Halbwertszeit (9,7 min).
Sie erlaubt bis jetzt keinen Trennungs=gang für geochemische Proben.

GRUPPE 2: Beta-Strahler

(1) $^{120}Sn\ (n, \gamma)\ ^{121}Sn$

Vorteile: Höchste Empfindlichkeit unter allen Zinn-Isotopen.
Größte Isotopen-Häufigkeit (32.85%)
Annehmbarer Wirkungsquerschnitt (0.14 barn)
Sehr günstige Halbwertszeit (27 h).

Nachteile: Reiner ß-Strahler.

2.3. Abschätzung der erreichbaren Empfindlichkeit

Von einigen Autoren wurden in neuerer Zeit Abschätzungen, Messungen bzw. Berechnungen der erreichbaren Empfindlichkeiten angegeben, die in Tabelle 3 zusammengefaßt sind. MORRISON [17]) nennt nicht ausdrücklich das verwendete Zinnisotop; aus den Angaben über die Zählanordnung läßt sich jedoch schließen, daß ein ß-Strahler und damit wohl ^{121}Sn gemessen wurde.

Die höchsten Empfindlichkeiten können bei Verwendung der kurzlebigen Isotope ^{123}Sn und ^{125m}Sn erreicht werden [18,19]); hierzu ist ein Aktivierungsreaktor am Ort und eine schnelle Probentransporteinrichtung erforderlich.

Wenn die Proben an einen weiter entfernten Reaktor zur Aktivierung gesandt werden müssen, können nur längerlebige Isotope von mehr als einem Tag Halbwertszeit zur Bestimmung eingesetzt werden. GIRARDI, GUZZI und PAULI [19]) beschränken sich in ihrer Aufstellung auf Gammastrahler; hiervon kämen dann $^{113}Sn/^{113m}In$ (118 d) und ^{117m}Sn (14 d) in Frage, die

unter den günstigsten Bedingungen eine Erfassungsgrenze von etwa $1 \cdot 10^{-1}$ µg erlauben sollen.

BAUMGÄRTNER [20]) führt auch den reinen ß-Strahler ^{121}Sn an. Die nach einer Bestrahlung von einem Tag mit 10^{13} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ entstandenen Aktivitäten werden dort folgendermaßen angegeben:

$^{113}Sn/^{113m}In$	118 d	$0.1 \cdot 10^{-3}$	Curie/g
^{117m}Sn	14 d	$0.06 \cdot 10^{-3}$	Curie/g
^{121}Sn	27 h	$30 \cdot 10^{-3}$	Curie/g

Durch Vergleich mit den von GIRARDI et al. für die Gammastrahler genannten Erfassungsgrenzen bei ähnlichen Aktivierungsbedingungen sollte für das ß-strahlende ^{121}Sn eine Erfassungsgrenze von 10^{-1} bis 10^{-2} µg erwartet werden.

Aus den in Kapitel 2.1. angeführten Elementhäufigkeiten von Zinn in Gesteinen, die größenordnungsmäßig um 1 ppm liegen, und einer Erfassungsgrenze von etwa 10^{-2} µg sieht man, daß die Differenz zwischen beiden Größen nur 10^{1} bis 10^{2} beträgt; dabei sind Proben von 100 mg angenommen worden.

Es muß also sowohl bei der Abtrennung auf eine hohe chemische Ausbeute als auch bei der Meßanordnung auf eine günstige Zählausbeute hingearbeitet werden, damit zur Messung eine ausreichende Aktivität vorliegt, die die aus der radioaktiven Statistik herrührenden Abweichungen niedrig hält.

Tabelle 3 : Erreichbare Empfindlichkeit für die Aktivierung von Zinn

Thermischer Neutronenfluß ($n.cm^{-2}sec^{-1}$)	Bestrahlungs-dauer	Strahlung	Verwendetes Nuklid	Halb-wertszeit	Autor, Jahr	Lit.	Methode	Erfassungs-grenze (g)
1.10^{13}	Sättigung oder 30 d	ß	?	?	G.H.MORRISON (1962)	[17]	Abschätzung	10^{-7} bis 10^{-9}
$4,3.10^{12}$	1 h	γ	^{125m}Sn	9,7 m	H.P.YULE (1965)	[18]	Messung	$9,3.10^{-9}$
"	1 h	γ	^{123}Sn	41 m	"		"	$1,3.10^{-8}$
5.10^{12}	200 h	γ	$^{113}Sn/^{113m}In$	118 d	F.GIRARDI et al.(1965)	[19]	Berechnung	$1,3.10^{-7}$
"	200 h	γ	^{117m}Sn	14 d	"		"	$1,6.10^{-7}$
2.10^{13}	(10 h)	γ	^{123}Sn	41 m	"		"	$4,31.10^{-9}$
"	30 m	γ	^{125m}Sn	9,7 m	"		"	$9,2.10^{-10}$

2.4. Überblick über einige bisher publizierte radiochemische Trennungsgänge für Zinn

Die Monographie von NERVIK (1960) [21], die in der Reihe "Radiochemistry of the Elements" erschienen ist, gibt einen Abriß der für die Radiochemie wichtigen chemischen Eigenschaften von Zinn und führt einige radiochemische Trennungsgänge auf, die meisten davon zur Abtrennung des Elements aus Spaltproduktgemischen. Fast alle Trennungsgänge bestehen aus einer großen Anzahl von Stufen und benutzen zur Reinigung wiederholte Sulfid-Fällungen.

Einen von CALI et al. [22]) ausgearbeiteten Standardtrennungsgang für die Aktivierungsanalyse des Zinns (Zeitbedarf 4 Stunden) findet man in der Monographie von BOWEN und GIBBONS [23]). Hier wird Zinn durch mehrfache H_2S-Fällungen als SnS_2 abgetrennt und gereinigt, schließlich als Kupferronat gefällt, zu SnO_2 verglüht und in dieser Form zur Auswägung und ß-Messung (^{121}Sn) verwendet.

Den gleichen Weg zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Zinn als Spurenbestandteil wählten THOMPSON et al. [24]) (in hochreinem Silicium), WILLIAMS [25]) (in Eisen und legierten Stählen) und HAMAGUCHI et al. [26]) (in geochemischen Proben).

Die Analyse auf Zinn und eine Anzahl anderer Spurenelemente mittels Neutronenaktivierung beschreiben KALININ et al. [27,28]), GIRARDI und PIETRA [29]) und WESTER, BRUHNE und SAMSAHL [30]). In diesen Arbeiten werden die Verunreinigungen in verschiedenen Matrizen durch Ionenaustausch-Trennungsgänge und Gamma-Spektrometrie identifiziert.

Halbquantitative Trennungsgänge, durch die eine sehr große Zahl von Spurenelementen, darunter auch Zinn, nach Neutronenaktivierung festgestellt und gammaspektrometrisch charakterisiert werden können, veröffentlichten EMERY et al. [31]) (zerstörungsfreie Methode und radiochemische Trennungen), ebenso ROSS [32]),

GEBAUHR und MARTIN [33,34,35]) (schnelle chemische Trennungen) und NEGINA und ZAMYATNINA [36]) (Abtrennung durch Extraktion als organische Chelatkomplexe in Chloroform).

Eine interessante Methode zur aktivierungsanalytischen Spurenbestimmung von Zinn in Nickelkathoden beschrieb kürzlich CSAJKA [37]). Hierbei wird der Isotopenaustausch zwischen den in Lösung befindlichen Ionen des durch Aktivierung erzeugten 9,7 min-Isotops ^{125m}Sn und inaktivem gefälltem Zinn(IV)-oxid zu Hilfe genommen. Die gesamte Analyse dauert 8 Minuten.

2.5 Frühere Bestimmungen von Zinn in Gesteinen und Meteoriten

Einen allgemeinen Überblick über die Geochemie des Zinns, nach dem Wissensstande vor etwa 10 Jahren, gaben BARSUKOV [13]) sowie BORCHERT und DYBEK [38]).

Kolorimetrisch bzw. spektralphotometrisch wurde Zinn nachgewiesen von ONISHI und SANDELL [11]) mit Dithiol als Komplexbildner (nach Abtrennung durch Destillation mit HCl und HBr) in magmatischen Gesteinen (0,5 bis 4 ppm Sn), Sedimenten (1,5 bis 11 ppm), Chondriten (0,5 bis 6 ppm) und Eisenmeteoriten (Durchschnitt 2,3 ppm). Das gleiche Verfahren verwendeten SHIMA [9]) für Chondrite (0,07 bis 1,22 ppm) und Eisenmeteoriten (Werte um 0,2 ppm und um 5 ppm) sowie WINCHESTER und ATEN [12]) für 8 Eisenmeteoriten (0,8 bis 20,2 ppm). Ebenfalls kolorimetrisch wurde Zinn als Komplex mit Gallein bestimmt von McDONALD und STANTON [39]) bzw. CARMICHAEL und McDONALD [40]) in Böden sowie den Standard-Gesteinen G-1 und W-1 (siehe Kap. 5.2.). POLLOCK und ZOPATTI [41]) analysierten Zinn in Erzen (1,5 bis 7 ppm) spektralphotometrisch als Phenylfluoron-Komplex nach Extraktions-Anreicherung mit 8-Hydroxychinolin.

Die bisher am meisten zur Spurenbestimmung von Zinn in geochemischen Proben benutzte Methode ist die Emissions-Spektrographie mit Lichtbogen-Anregung. Folgende Zinn-Gehalte wurden gefunden:
BROOKS, AHRENS und TAYLOR [10]: Werte von 0,3 bis 22 ppm Sn in verschiedenen Gesteinen nach Anionenaustausch-Anreicherung; AHRENS, WILLIS und OOSTHUIZEN [42]: Werte um 2 ppm Sn in Manganknollen (manganese nodules) aus der Tiefsee nach der gleichen Methode; TUREKIAN [43]: < 2 ppm in G-1 und W-1; CLARK und SWAINE [44]: < 20 ppm in G-1 und W-1; IVANOVA [45]: 16 bis 32 ppm in zinnführenden Graniten; INGAMELLS und SUHR [46]: 5,0 ppm in G-1, 2,5 ppm in W-1, 3,0 bis 32 ppm in 4 neuen Referenz-Gesteinen; FILBY [47]: 7 und 10 ppm in einigen Standard-Materialien; PAVLENKO und POPOVA [48]: 9,1 ppm in G-1, 2,5 ppm in W-1; SCHROLL und WENINGER [49]: in den Referenz-Gesteinen G-1 4,5 ppm, W-1 2,3 ppm, T-1 28 ppm (nach Verflüchtigung mit sulfidierenden thermochemischen Reagenzien); PETROVA und LEGEYDO [50]: durchschnittlich 2 bis 7,5 ppm in 128 Proben eines nicht zinnführenden granitischen Intrusionsmassivs; KOLBE [14]: 2,0 bis 4,4 ppm in Graniten, 1,5 bis 11 ppm in Kalifeldspäten, 3,2 bis 7,0 ppm in Glimmern; LYAKHOVICH [51]: 5 bis 12 ppm in Turmalin-freien Graniten, bis zu 420 ppm in Turmalin-führenden Graniten.

In neuester Zeit wurde mehrfach die Festkörper-Massenspektrometrie mit Funkenionenquelle (solid source spark mass spectrography) in weiterentwickelter Form erfolgreich zur geochemischen Spurenanalyse eingesetzt und scheint gute Zukunftsaussichten zu bieten. BROWN und WOLSTENHOLME [52] bestimmten auf diese Weise Zinn in G-1 (5 ppm) und W-1 (2 ppm), ebenso TAYLOR [53,54] in G-1 (2,3 ppm) und W-1 (1,0 ppm) sowie in 4 Australiten (Tektiten) (0,67 bis 1,7 ppm), einem Impaktit (Einschlagglas) vom Henbury-Krater (3,6 ppm) und 2 Grauwacken vom gleichen Meteoritenkrater (4,0 und 3,9 ppm). NICHOLLS et al. [55] wiesen so 2,1 ppm Sn im Standard W-1 zusammen mit 34 anderen Spurenelementen nach.

DE LAETER und JEFFERY [56,57]) bestimmten Zinn durch Isotopen=verdünnungsanalyse und Massenspektrometrie nach Anionenaus=tausch-Anreicherung in Eisenmeteoriten (0,1 bis 7,6 ppm je nach Untergruppe), Chondriten (0,1 bis 1,9 ppm), einem Australit (1,0 ppm) und verschiedenen terrestrischen Ge=steinen (Mittelwerte 0,6 bis 3,9 ppm). Außerdem maßen sie durch Massenspektrometrie die relativen Häufigkeiten mehrerer Zinnisotope, konnten aber keine Verschiebungen der Isotopen=häufigkeiten bei kosmischem und irdischem Zinn gegenüber einem Standard finden.

Die Neutronenaktivierungsanalyse scheint bisher nur zweimal zur Spurenbestimmung von Zinn in der Geo- und Kosmochemie eingesetzt worden zu sein. HAMAGUCHI et al. [58,8,26,7]) wiesen Zinn in G-1 (3,4 ppm) und W-1 (3,4 ppm) nach, außerdem in magmatischen Gesteinen (0,35 bis 3,6 ppm), Sedimentgesteinen (2,6 und 3,9 ppm), Tiefseesedimenten (0,8 bis 7,5 ppm), Ozean=wasser (Mittelwert 0,81 µg Sn/l) und einigen Meerestieren (0,7 bis 2,9 ppm). Die Autoren verwendeten einen konventionellen H_2S-Fällungs-Trennungsgang (siehe Kap. 2.4) und den reinen Betastrahler ^{121}Sn. KIESL [59]) bestimmte Zinn in den Stein=meteoriten Mocs (5,4 ppm) und Holbrook (7,1 ppm) über den Gammastrahler ^{117m}Sn (14 d) mit relativ ungünstiger Empfind=lichkeit nach einem Trennungsgang (Halogenid-Destillation, Anionenaustausch).

3. NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE UNTER VERWENDUNG DES REINEN BETASTRAHLERS ^{121}Sn

3.1. Messung reiner Betastrahler niedriger Energie

Bei Verwendung der Reaktion ^{120}Sn (n, γ) ^{121}Sn zur Bestimmung des Elements ergeben sich eine Reihe unvermeidbarer experimenteller Schwierigkeiten. Das Nuklid ^{121}Sn ist ein reiner ß-Strahler mit einer Maximal-Energie von 0,38 MeV. Elektronen solch niedriger Energie werden schon durch sehr dünne Schichten erheblich absorbiert [60].

Zur Messung niederenergetischer ß-Strahlen haben sich Gas-Durchflußzählrohre mit auswechselbaren Endfenstern, die im Proportional- oder im Geiger-Müller-Bereich betrieben werden, als zweckmäßig erwiesen. Die Fenster bestehen meist aus sehr dünnen, mit Gold beschichteten Kunststoff-Folien. Außer der Absorption im Zählrohr-Fenster spielt auch die Absorption im Luftraum zwischen Probe und Zählrohr eine Rolle. Die geometrischen Verhältnisse und die Anordnung der Probe müssen daher bei allen Messungen gleich gehalten werden.

Wegen der geringen Durchlässigkeit für die weichen ß-Strahlen ($E_{max} \leqslant 0{,}4$ MeV) kommt der Dicke und der Form der Meßproben selbst sehr erhebliche Bedeutung zu. Zur Erzielung hoher Aktivitäten sollen die Niederschläge bei gegebener Zählrohrfläche möglichst dünn sein (Flächendichte unter 1 mg/cm^2). Außerdem muß die Schichtdicke über die ganze Probe sehr konstant und die Aktivität im Niederschlag gleichförmig verteilt sein, um reproduzierbare Meßergebnisse zu gewährleisten. Bei Vorliegen geringer Aktivitäten, wie sie in der Aktivierungsanalyse von Spurenelementen zu erwarten sind, ist ein besonders kleiner Nulleffekt der Zählanordnung anzustreben [61,62].

Die Bestimmung von niederenergetischen ß-Aktivitäten mit dem Zählrohr gibt nicht die Möglichkeit, die Strahlung eines bestimmten gesuchten Nuklids nur durch Diskrimination mittels des Meßgerätes für sich zu messen. Grundsätzlich werden auch alle anderen in der Meßprobe vorkommenden Beta= strahler mit angezeigt, dazu noch (wenngleich mit wesent= lich geringerer Zählausbeute) vorhandene Gammastrahler. Diese Tatsache macht einen hohen Grad radiochemischer Rein= heit der zur Messung verwendeten Proben erforderlich und legt dem vorausgehenden Trennungsgang strenge Bedingungen auf. So ist ein hoher Dekontaminationsfaktor notwendig, das heißt das Verhältnis der abgetrennten Aktivität des ge= suchten reinen Nuklids zum Aktivitätsbeitrag aller Verun= reinigungen muß sehr groß sein.

Im Gegensatz zu den die radiochemische Trennung erschwerenden Forderungen der Betastrahlenmessung bietet für gammastrahlen= de Nuklide die Gamma-Spektroskopie meistens sehr günstige Bedingungen der elektronischen Diskriminierung durch Viel= kanal-Impulshöhenanalysatoren, die eine Bestimmung der ge= suchten Aktivität neben einer Reihe anderer gammastrahlender Verunreinigungen erlauben. Außerdem werden Betastrahler nicht registriert. Auf diese Weise kann der Trennungsgang sehr ver= einfacht und verkürzt werden, oft sogar ist eine zerstörungs= freie Analyse ohne jede chemische Trennung möglich.

An jeden chemischen Trennungsgang für die Aktivierungs= analyse ist heute auch die Forderung zu stellen, daß er möglichst schnell und einfach sei. Ein geringer Arbeits= aufwand pro Analyse (nur wenige Trennstufen) erlaubt es, eine große Zahl von Gesteins- und Meteoritenproben zu unter= suchen, um damit die Menge der für geochemische und kosmo= chemische Überlegungen wichtigen Daten stark zu vermehren.

3.2. Versuche zur Darstellung dünner Schichten von Zinn-Niederschlägen durch Fällung

Die Chemie des Elements Zinn bietet nur geringe Möglichkeiten, geeignete Niederschläge (z.B. durch Fällung) zu erzeugen, die den in Kap. 3.1. genannten Bedingungen entsprechen. Die Fällung sollte einfach, schnell und mit guter Ausbeute erfolgen und zu stöchiometrisch zusammengesetzten Produkten führen, die sich gleichmäßig im Zählschälchen ausbreiten lassen. Die endgültigen Proben, die auch zur Zählung verwendet werden, sollen in einer stabilen und definierten Form vorliegen, die eine exakte Auswägung zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Trennung erlaubt.

Besonders störend in dieser Hinsicht wirkt die Leichtigkeit, mit der Zinn(II)- und Zinn(IV)-Ionen in wäßriger Lösung zu Produkten von völlig unübersichtlicher Zusammensetzung hydrolysieren [21].

Sowohl in der gravimetrischen quantitativen Analyse [63] als auch in radiochemischen Trennungsgängen für die Aktivierungsanalyse [23,58,26] wird als wägbarer Niederschlag fast ausschließlich Zinndioxid erzeugt, das durch Verglühen der entsprechenden gefällten Verbindungen erhalten wird. In der Radiochemie wird vorwiegend mit Schwefelwasserstoff Zinndisulfid gefällt, in der Gravimetrie besitzt bei Abwesenheit anderer Schwermetallionen die Kupferronfällung Vorzüge.

In Vorversuchen wurden verschiedene Fällungsreaktionen untersucht, die nach Literaturangaben geeignete Niederschläge ergeben sollen.

HAMAGUCHI et al. [26] fällten Zinn als undefiniertes Oxid oder Hydroxid aus salpetersaurer Lösung durch Abrauchen mit Perchlorsäure. Der Niederschlag wurde durch Verglühen

zum wägbaren SnO_2 umgewandelt, das auch zur Zählung ver= wendet wurde.

In eigenen Versuchen konnten diese Ergebnisse nicht re= produziert werden. Der Hydroxid/Oxid-Niederschlag erwies sich als extrem feinkörnig, lief durch alle Filter und peptisierte sehr leicht beim Verdünnen mit Wasser. Der nach dem Verglühen erhaltene SnO_2-Niederschlag war zäh-flockig und ließ sich nicht zu einer für die Betazählung geeigneten gleichmäßigen Schicht verteilen.

MENON, ARAS und IRVINE [64]) beschreiben die Fällung von Zinn(IV)-Phenylarsonat, $(C_6H_5AsO_3)_2Sn + 4\ H_2O$, mit einem großen Überschuß an gesättigter Phenylarsonsäurelösung. Es soll sich sowohl zur gravimetrischen Ausbeutebestim= mung als auch zur Zählung der Beta-Aktivität von ^{121}Sn eignen.

Eigene Versuche zur quantitativen Zinnbestimmung in Träger= lösungen nach der von MENON et al. gegebenen Vorschrift verliefen unbefriedigend. Die Fällung blieb sehr unvoll= ständig (Ausbeuten von 10 bis 30%), ging oft recht lang= sam und ergab äußerst feindisperse Niederschläge.

In der Literatur (siehe die Monographie von NERVIK [21]), Seite 19 f.) wird verschiedentlich auf ähnliche Schwierig= keiten hingewiesen, vor allem auf den ungünstigen Ein= fluß, den die starke pH-Abhängigkeit, der erforderliche hohe Reagenz-Überschuß und die mangelnde Selektivität auf die Fällung haben.

Hingegen ist die Fällung von Zinn mit Kupferron (dem Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins) ein sowohl in der analytischen Chemie [63]) als auch in der Radio= chemie [21]) oft benutztes Verfahren zur quantitativen Be= stimmung. Das Zinn-Kupferronat kann nicht direkt zur Aus=

wägung verwendet werden, da es sich bei nur leicht erhöhten Temperaturen schnell zersetzt. Es wird daher durch Verglühen in wägbares SnO_2 umgewandelt. Die Kupferronfällung ist nicht für Zinn selektiv; eine große Zahl anderer Metalle bildet unter den gleichen Bedingungen schwerlösliche Niederschläge. Die Fällung kann deshalb nur entweder zur gravimetrischen Gehaltsbestimmung reiner Zinnlösungen oder zur Erzeugung eines geeigneten Niederschlags am Schluß eines Trennungsganges dienen, durch den alle anderen störenden Elemente vorher entfernt wurden.

Bei Versuchen zur Bestimmung der Meßeigenschaften, der Halbwertszeit und der Selbstabsorptionskurve des Betastrahlers ^{121}Sn wurden Kupferronfällungen vorgenommen und folgendes festgestellt:

Die Fällung verläuft schnell, störungsfrei und quantitativ. Beim Verglühen des Niederschlags entsteht das Zinndioxid leicht in Form mechanisch recht stabiler Schuppen, die sich nur sehr schwer zu einem einheitlichen feinkörnigen Material zerstoßen lassen. Das aufgeschlämmte Oxid neigt deshalb dazu, sich auf dem Filter ungleichmäßig zu verteilen. Nach dem Trocknen ist die zur Auswägung und Betazählung kommende Probe extrem empfindlich gegen Verblasen und Verstäuben mit den damit verbundenen Gefahren des Verlustes und der Kontamination der Meßeinrichtungen. Ein Schutz der Probe durch Abdeckfolien oder Klebefilme hingegen ist wegen der Absorption der weichen Betastrahlung unerwünscht.

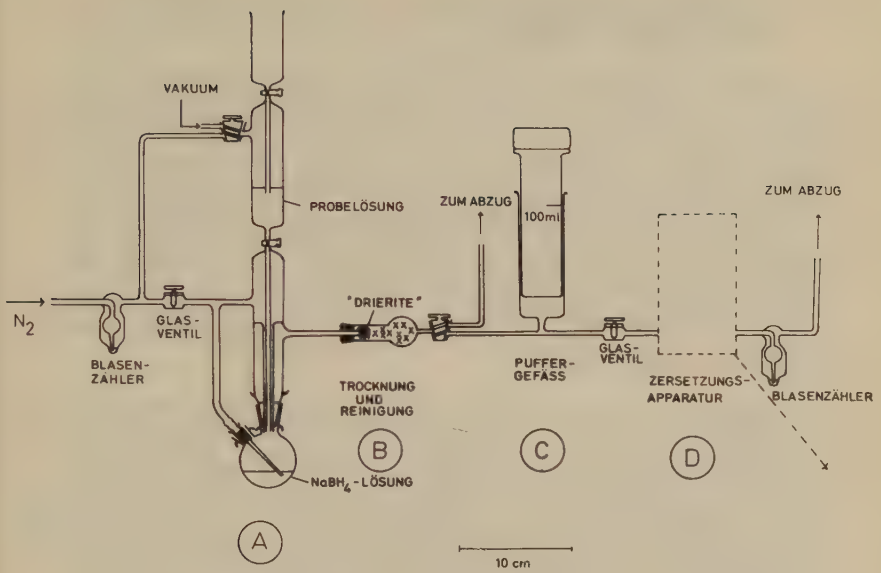

Abb. 2: Apparatur zur Erzeugung von Stannan

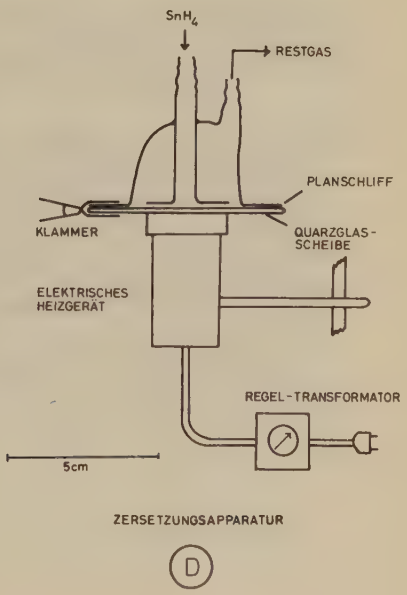

Abb. 3: Gerät zur thermischen Zersetzung von Stannan und Abscheidung dünner Zinnfilme

3.3. Erzeugung dünner Zinnmetallfilme durch thermische Zersetzung von Stannan

GREENDALE und LOVE [65]) beschrieben ein sehr schnelles Verfahren zur Abtrennung von Radiozinn, das über die Erzeugung von gasförmigem Zinnhydrid (Stannan SnH_4) und dessen anschließende thermische Zersetzung zum Metall verläuft. In der vorliegenden Arbeit wurde daraus eine Methode entwickelt, mit der dünne gleichmäßige Filme von radioaktivem Zinn zur Messung des weichen Betastrahlers ^{121}Sn durch Zersetzung des Stannans an einer geeignet geformten Fläche abgeschieden werden können.

Das Verfahren sei hier im Zusammenhang kurz beschrieben; die Vorversuche zur Entwicklung der Methode sind bei SCHMIDT [66]) ausführlich dargestellt, ebenso eine Übersicht der bisherigen Literatur über Stannan und die Hydride einiger sich ähnlich verhaltender Elemente. Die ausgearbeitete Stannan-Methode wurde mit näheren Einzelheiten publiziert (SCHMIDT und STARKE [67])).

In Abbildung 2 ist schematisch die vollkommen geschlossene Apparatur dargestellt, die zur Erzeugung von Stannan diente. Sie besteht aus 4 Untereinheiten:

(A) Das Gerät zur Aufnahme der Probelösung und zur Entwicklung von Stannan enthält in seinem unteren Reaktionskolben die vorgelegte Natriumboranatlösung (1,3 M $NaBH_4$ in 0,2 N NaOH). Zu ihr wird aus dem oberen Vorratsgefäß die Zinnlösung langsam zugetropft. Durch die ganze Apparatur wird als Trägergas Reinst-Stickstoff geschickt, der auch mittels einer Glaskapillare durch die Reaktionslösung geblasen wird.

(B) Das Kugelrohr ist mit gekörntem Trocknungsmittel "Drierite" gefüllt. Die Gase (Stannan, Wasserstoff und Träger-Stickstoff) werden hier getrocknet und von mitgerissenen Flüssigkeitsnebeln gereinigt.

(C) Das Puffergefäß nimmt die bei der Reaktion gebildeten großen Gasmengen kurzzeitig auf. Es besteht aus einem senkrecht eingespannten Glaszylinder von 100 ml Inhalt mit genau eingeschliffenem Kolben, der durch ein Zusatz-Gewichtsstück in der Apparatur einen Druck von 70 p/cm^2 erzeugt.

(D) Die Zersetzungsapparatur ist in Abbildung 3 vergrößert gezeichnet. Sie besteht im Prinzip aus einem glockenförmigen Oberteil aus Pyrexglas, das mittels Planschliff und Klammern druckdicht an die Quarzglasscheibe gepreßt wird. Diese ist planparallel und poliert, hat einen Durchmesser von 6,3 cm und eine Stärke von 3 mm. Sie wird von unten mit einer nach Maß angefertigten elektrischen Heizplatte von 3,0 cm Durchmesser erhitzt. Das Stannan wird mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 10 ml/s, die mit dem Glasventil zwischen (C) und (D) einreguliert wird, durch das zentrale Glasrohr eingeleitet und durch die scheibenartige Verbreiterung gleichmäßig unmittelbar an der Quarzglasplatte verteilt. Die Quarzglasscheibe läßt sich zur Wägung des niedergeschlagenen Metalls leicht von der Apparatur abnehmen. Sie paßt auch gut in Endfenster-Zählgeräte oder Innenzähler, womit die weiche Betastrahlung des ^{121}Sn nachgewiesen werden kann.

Die Dauer der eigentlichen Umsetzung beträgt 10 bis 30 Sekunden. Für den gesamten Versuch vom Einbringen der Probelösung bis zur Abnahme der Quarzglasplatte benötigt man etwa 5 Minuten.

Auf die beschriebene Weise wurden regelmäßig kreisförmige, fest haftende, metallisch glänzende Zinn-Niederschläge erzeugt, die in der Stärke sehr gleichmäßig ausfielen. Die Flächendichten variierten von 0,3 bis 1,3 mg/cm^2, die durch Auswägung der Scheibe bestimmten Mengen lagen in der Größenordnung von 10 mg. Die Zinnfilme hatten einen Durchmesser von 3,0 cm, der von der Größe der elektrischen Heizplatte bestimmt wurde.

Ausbeuten an metallischem Zinn von 10 bis 20% wurden erzielt; bei geänderten Konzentrationen ergaben sich Ausbeuten bis 40%. GREENDALE und LOVE hatten für die analytische Anwendung ihrer Trennmethode Werte von 10 bis 14% gefunden. Seit der ersten Arbeit von SCHAEFFER und EMILIUS [68]) ist bekannt, daß bei Verringerung der Zinnkonzentration in der Probelösung die Ausbeute stark zunimmt. Die Gesamtausbeute des Experiments wird im wesentlichen durch die Einzelausbeute bei der Stannanbildung eingeschränkt. Nur bei sehr niedrigen Zinnkonzentrationen (weniger als 0,1 mg Sn/ml), die dann unbequem große Lösungsvolumina zur Folge haben, konnte eine Ausbeute von 70% erreicht werden.

Weitere Versuchsreihen brachten als vorläufiges Ergebnis, daß auch die Elemente Antimon, Arsen, Wismut, Germanium und Selen unter den gleichen Bedingungen als dünne Filme abgeschieden werden können. Für Blei und Tellur konnte dies bisher noch nicht nachgewiesen werden.

Als hauptsächliche Nachteile der Stannan-Methode müssen bei ihrer Anwendung zur Beta-Zählung von ^{121}Sn in der Aktivierungsanalyse angesehen werden:

(1) die zu geringe Ausbeute;

(2) die Tatsache, daß die radiochemische Reinheit des Betastrahlers bei jeder Analyse nur durch Aufnahme der Halbwertszeit-Kurve über mindestens eine Woche kontrolliert werden kann.

4. NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE MIT EXTRAKTIONS-TRENNUNGSGANG ÜBER DAS 41 MIN-ISOTOP ^{123}Sn

4.1. Einleitung

4.1.1. Verwendung des Gammastrahlers ^{123}Sn

Die in Kap. 3 dargestellten Ergebnisse der Untersuchungen über die Verwendbarkeit von ^{121}Sn zur Aktivierungsanalyse zeigten, daß ein reiner ß-Strahler bei der Zinnbestimmung in geochemischen Proben einige unvermeidbare Schwierigkeiten einführt. Durch Fällungsreaktionen ließ sich kein zur Zählung weicher ß-Strahlung geeigneter Zinn-Niederschlag erzeugen; die als Alternative entwickelte Stannan-Methode zur Herstellung dünner Schichten von Zinn-Metall besitzt relativ niedrige Ausbeuten, die eine Bestimmung im ppm-Bereich erschweren. Hinzu kommen die allgemeinen Vorteile der Gammaspektroskopie gegenüber der Betazählung (Kap. 3.1.).

Von den durch Neutronen-Aktivierung erzeugten Zinn-Isotopen (Kap. 2.2.) sind ^{113}Sn und ^{117m}Sn für die Geochemie kaum sinnvoll zu verwenden, da ihre Halbwertszeiten zu lang sind. Dadurch sind entweder die bei Bestrahlungsdauern von einigen Stunden erzielten Zinn-Aktivitäten viel zu gering, oder die bei einer Aktivierung über mehrere Wochen entstehende Aktivität der Gesteins-Matrix liegt sehr hoch.

Das Isotop ^{125m}Sn hingegen ist mit 9,7 Minuten Halbwertszeit so kurzlebig, daß derzeit kein entsprechend schneller chemischer Trennungsgang möglich erscheint. K. ZUBER [69]) benutzte dieses Isotop zum zerstörungsfreien Nachweis von Zinn in spätrömischen Kupfermünzen durch Aktivierung mit epithermischen Neutronen.

Es bleibt das Isotop ^{123}Sn. Hier ist die erreichbare Nachweisempfindlichkeit nur wenig geringer als bei ^{125m}Sn. Auch der Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen ist fast gleich groß. Die Halbwertszeit ist mit 41 Minuten jedoch immerhin schon soviel länger, daß es denkbar erschien, auf dieses Isotop eine neue Methode zur aktivierungsanalytischen Zinnbestimmung aufzubauen. In der Literatur konnten bisher noch keine Arbeiten zur Bestimmung von Zinn in geochemischen oder kosmochemischen Proben mit Hilfe von ^{123}Sn gefunden werden. Auch in der sonstigen Aktivierungsanalyse auf Zinn scheint es noch wenig verwendet worden zu sein.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmungsmethode war erstens die Entwicklung eines neuen, schnellen radiochemischen Trennungsganges, da die bisher beschriebenen, für die Geochemie in Frage kommenden Trennungsgänge meist mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Zweitens durften das Abklingen und der Transport der Bestrahlungsprobe nicht mehr als 15 bis 30 Minuten erfordern, so daß die Aktivierung in einem weiter entfernten Reaktor (z.B. FR Frankfurt, Transport nach Marburg) nicht durchführbar war. Da sich zu Beginn dieser Untersuchung die Möglichkeit ergab, die experimentellen Arbeiten am Institut für Radiochemie der TH München, auf dem Gelände des Forschungsreaktors der TH in Garching, durchzuführen, konnte hier der Versuch unternommen werden, eine neue Spurenbestimmungsmethode für Zinn unter Verwendung des Nuklids ^{123}Sn auszuarbeiten. Ein wegen der Halbwertszeit von 41 Minuten notwendigerweise relativ schnelles Nachweisverfahren ließ erhoffen, daß auf diese Art eine größere Anzahl von geochemischen Analysen unter nicht zu hohem Arbeitsaufwand durchgeführt werden könnte.

4.1.2. Allgemeine Vorteile der Flüssig-Flüssig-Extraktion

Bei radiochemischen Trennungsgängen, vor allem in der Aktivierungsanalyse, werden heute Flüssig-Flüssig-Extraktionen in zunehmendem Maße bevorzugt. Sie erlauben meist ein sehr schnelles Arbeiten und damit eine Verkürzung der für die gesamte Trennung notwendigen Zeit; sie bieten oft schon nach wenigen Ausschüttelungen ausgezeichnete Trenneffekte bei guten Ausbeuten, erfordern nur einen geringen apparativen Aufwand und liefern das gesuchte Nuklid als flüssige Probe in einer für die Gamma-Spektrometrie günstigen Form.

Es lag deshalb nahe, anstelle der zur radiochemischen Abtrennung des Zinns bisher meist eingesetzten mehrfachen H_2S-Fällungen oder Destillationen, die mit hohem Arbeitsaufwand verbunden sind, eine Flüssig-Flüssig-Extraktion zu verwenden.

4.1.3. Extraktion von radiochemisch reinem Zinn mit Thenoyltrifluoraceton

STOKELEY und MOORE [70]) veröffentlichten kürzlich eine neue, schnelle und sehr selektive Flüssig-Flüssig-Extraktionsmethode für Radiozinn. Hierbei wird das Sn(IV) aus schwefelsaurem, chloridhaltigem wäßrigem Medium mit einer Lösung von 2-Thenoyltrifluoraceton (TTA) in Methyl-isobutylketon (Hexon) als Chelat extrahiert. Aus der organischen Phase wird das Zinn dann mit einer Weinsäurelösung als Tartratkomplex rückextrahiert. Die Autoren benutzten zur Untersuchung der Trennung $^{113}Sn/^{113m}In$ als Tracer und setzten inaktives Zinn als Träger zu.

Sie fanden, daß Zinn mit hoher Ausbeute nur aus chlorid=haltigen Medien, bei einer Salzsäurekonzentration von 1 bis 2 N und mit TTA in polaren Lösungsmitteln extrahiert werden kann. Zur Erzielung quantitativer Extraktion sollte die Konzentration an Träger-Zinn möglichst niedrig sein (98% Ausbeute bei 0,003 mg/ml; 88% bei 0,2 mg/ml).

STOKELEY und MOORE verwendeten die Methode zur Abtrennung von radiochemisch reinem Zinn aus frischen und alten Spalt=produktgemischen, zu denen verschiedene Nuklide von spezi=ellem Interesse (z.B. ^{124}Sb) hinzugefügt worden waren. Dabei konnten für alle untersuchten Radionuklide außer ^{99}Mo sehr gute Dekontaminationsfaktoren erreicht werden; so wurde nur 0,04% des eingesetzten Antimon-124 im abge=trennten Zinn gefunden.

4.2. Bestrahlung im Kernreaktor

Die Neutronenaktivierungen wurden am Forschungsreaktor der Technischen Hochschule München (FRM) in Garching durchge=führt. Es handelt sich hierbei um einen Schwimmbadreaktor, der zu dieser Zeit mit einer thermischen Leistung von 2,5 Megawatt betrieben wurde. Das Reaktorneutronenspektrum des FRM weist neben den thermischen auch einen erheblichen Anteil an epithermischen und schnellen Neutronen auf.

Die Bestrahlungen wurden in der Rohrpostanlage des Reaktors vorgenommen, deren Zielstation in der Reaktorhalle lag. Von dort wurden die Proben in Bleibehältern etwa 50 m bis zum Labor im Institut für Radiochemie getragen oder ge=fahren. Über die bei voller Leistung in den 5 Rohren der Rohrpost verfügbaren thermischen Neutronenflüsse unter=richtet Tab. 4 [71]).

Tabelle 4 : Neutronenflußdichte in der Rohrpost des FRM bei 2,5 MW Leistung
(Kernladung II/30; 1966/67)

ROHRPOST	Φ_{th}
R 1	$5{,}2 \cdot 10^{12}$ n·cm^{-2}.s^{-1}
R 2	9,2
R 3	3,0
R 4	10,5
R 5	7,0

Für die Vorversuche zur Entwicklung des Trennungsganges wurden vorzugsweise die Rohre R 1 und R 5 bei Bestrahlungszeiten von 15 Minuten bis 1 Stunde verwendet; die Aktivierungsanalysen wurden meist in R 4 vorgenommen. Dabei wurde 1 Stunde lang bestrahlt. In dieser Zeit (1,5 HWZ) erreicht das Zinn-123 etwa 65% seiner Sättigungsaktivität [20]. Bei weiterer Bestrahlung nimmt die Aktivität des ^{123}Sn immer langsamer zu, während die wesentlichen Matrix-Aktivitäten der Gesteine weiter linear anwachsen. Diese erschweren dadurch die radiochemische Reinigung des Zinns im nachfolgenden Trennungsgang und machen schärfere Strahlenschutzmaßnahmen erforderlich.

Bei den Bestrahlungen über 1 Stunde in Rohr 4 wurde mit CO_2 gekühlt, um die thermische Belastung der Probe zu vermindern und damit ein Platzen oder Zusammenschweißen auszuschließen.

Nach dem Ende der Bestrahlung und der Ausgabe durch die Rohrpost wurde die Probe etwa 15 bis 20 Minuten am Reaktor aufbewahrt, um die sehr hohe Aktivität des 2,3 min-Nuklids ^{28}Al abklingen zu lassen. Der Transport vom Reaktor zum Labor dauerte etwa 5 Minuten.

4.3. Neutronenfluß-Monitoren

4.3.1. Verschiedene gebräuchliche Ausführungen von Standards

Der Fluß an thermischen Neutronen in einem Kernreaktor schwankt sowohl zeitlich als auch räumlich. Er läßt sich nur schwer berechnen oder messen, so daß die Absolutbestimmung eines Elements nur selten vorgenommen wird. Hierbei muß der Neutronenfluß im für den speziellen Fall günstigen Energiebereich bekannt sein. In der Praxis der Aktivierungsanalyse wird fast immer das gesuchte Element durch Vergleich mit einem Standard, der eine genau bekannte Menge des gleichen Elements enthält, bestimmt. Standard und Versuchsprobe werden zusammen für die gleiche Zeitdauer und in möglichst ähnlicher Position, bezogen auf den Neutronenfluß, bestrahlt. Unter normalen Bedingungen, wenn die Absorptions-Wirkungsquerschnitte des gesuchten Elements und der Matrix nicht extrem hoch sind, und wenn die Probenmengen unter 1 g liegen, kann die Selbstabschirmung (Self Shielding) vernachlässigt werden, d.h. man kann annehmen, daß der Neutronenfluß durch Probe und Standard nicht nennenswert verändert wird.

Im Idealfall haben Probe und Standard die gleiche Masse sowie geometrische Form und eine ähnliche Matrix. Ein solcher Standard kann hergestellt werden, indem man ein abgemessenes Volumen einer Lösung, die das gesuchte Element in bekannter Konzentration enthält, in spektralreines SiO_2-Pulver eintropft und das Wasser abdampft [72]. Das SiO_2-Pulver befindet sich in einem Quarzglasröhrchen, das dann zugeschmolzen wird, und wird mit den Gesteinsproben (ebenfalls in Quarzröhrchen) zusammen zur Bestrahlung verpackt.

Diese Verfahrensweise macht es jedoch notwendig, daß der Standard unabhängig von der Probe dem gleichen Trennungsgang unterworfen wird. Im vorliegenden Fall konnte eine solche zusätzliche Trennung wegen der 41 min-Halbwertszeit des ^{123}Sn von nur einem Experimentator nicht vorgenommen werden.

Eine zweite, einfachere, dafür weniger genaue Methode [72] verwendet einen Neutronenfluß-Monitor, der aus etwa 1 cm^2 hochreiner Aluminiumfolie besteht, auf der ein abgemessenes Volumen der Standardlösung eingedampft wird. Diese Folie wird darauf in "Sandwich-Technik" zwischen je 3 undotierte Al-Folien gelegt und das gesamte Sandwich um das Quarzröhrchen der Probe gewickelt.

Auch diese Ausführung des Neutronenflußmonitors erschien bei den vorliegenden Untersuchungen unzweckmäßig, da das Aluminium eine sehr hohe Aktivität unmittelbar nach der Bestrahlung besitzt. Auch noch nach etwa einer Stunde würde die Messung von den im Vergleich zur Zinn-Aktivität recht hohen Aktivitäten der Verunreinigungen im Aluminium (vor allem Na, Mn) gestört, so daß die Standards ebenfalls eine chemische Trennung erforderlich gemacht hätten.

Im Gegensatz zu den bisher für die Vorversuche benutzten Reaktoren (CP-5, Argonne Natl. Lab., und Forschungsreaktor Frankfurt) ist es am FRM gestattet, wäßrige Lösungsproben, nur in Polyäthylenfolie eingeschweißt, bis zu 1 Stunde lang zu bestrahlen. Hierdurch wurde eine wesentlich einfachere Form des Standards möglich, bei der die bestrahlte Zinn-Lösung direkt, ohne chemische Trennung, zur Gamma-Messung eingesetzt wird. Zu diesem Zweck darf die Standardlösung jedoch außer Zinn keine anderen Makrobestandteile enthalten, die durch Neutronen leicht aktiviert werden. Vor allem Natrium und Chlor sind auszuschließen.

4.3.2. Entwicklung einer stabilen Zinn-Lösung für die Bestrahlung

Als exakt einwägbare Substanz für die Standardlösung kommt nur metallisches Zinn in Frage, da es in hoher Reinheit erhältlich und an der Luft sehr beständig ist. Die meisten Zinnsalze sind dagegen hygroskopisch und hydrolysieren leicht, oder sie kommen nur in ungenau reproduzierbarer Zusammensetzung vor.

Da Salzsäure wegen der aus dem Chlor entstehenden Aktivität zur Auflösung des Zinns nicht verwendet werden kann, erscheint nur Salpetersäure sinnvoll. Bei Lösungsversuchen mit Salpetersäure verschiedener Konzentration (0,1 N bis 5 N), unterschiedlichen Lösungsgeschwindigkeiten und -temperaturen entstanden immer sofort oder nach einigen Stunden weiße blättrige oder gelartige Niederschläge von "Zinnsäuren", die sich nicht wieder lösen lassen.

Es konnte Abhilfe gefunden werden, indem ein Komplex= bildner zur Stabilisierung des Zinnions zugegeben und die Auflösung sehr langsam vorgenommen wurde. Weinsäure ergab keinen ausreichenden Stabilisierungseffekt. Oxal= säure hingegen verhindert das Ausfallen der Zinnsäuren und löst schon gebildete Niederschläge langsam wieder auf. Es wurde festgestellt, daß eine an Oxalsäure 0,5 molare Lösung das Zinn ausreichend stabilisiert, während sich aus 1 molarer Lösung bei Zimmertemperatur Oxalsäure= kristalle abscheiden.

4.3.3. Herstellung der Standards

0,9097 g Zinn in Barrenform (99.9995% angegebene Reinheit) der Firma Fluka AG., Buchs (Schweiz), wurde durch Ätzen in HCl/HNO_3 gereinigt, gespült und getrocknet. Es wurde zusammen mit 63,0 g Oxalsäure, 100 ml konzentrierter Sal= petersäure und etwa 500 ml Wasser bei Zimmertemperatur durch magnetisches Rühren in etwa 24 Stunden vollständig aufgelöst. Die Lösung wurde im Meßkolben auf 1 l aufge= füllt und in eine Polyäthylenflasche überführt. Sie hat die Konzentrationen 0,5 M Oxalsäure, 1 N HNO_3 und 0,9 mg Sn/ml. Außer Zinn kommen in ihr nur Wasserstoff, Sauer= stoff, Stickstoff und Kohlenstoff als Hauptbestandteile vor, die durch Bestrahlung mit Neutronen keine oder nur extrem kurzlebige radioaktive Nuklide ergeben. Diese Lösung wurde mit Wasser 1:10 verdünnt und so zur Herstellung der Standards benutzt. Beide Lösungen konnten mehrere Monate lang aufbewahrt werden, ohne daß Niederschläge oder Gele ausfielen.

Von der 1:10 verdünnten Lösung (0,09 mg Sn/ml) wurde je=weils 1 ml in eine Tasche aus Polyäthylenfolie einge=schweißt und zur Vermeidung von Kontamination bei einem Platzen unter dem Druck des durch Radiolyse entstehenden Knallgases in eine zweite Polyäthylenhülle verpackt.

Nach der Aktivierung wurden 0,5 ml der bestrahlten Standard=lösung entnommen, in einem 50 ml-Meßkolben mit etwa 2 ml der unverdünnten Zinn-Standardlösung (0,9 mg Sn/ml) ver=setzt und auf 50 ml aufgefüllt. Hiervon wurden 5 ml ab=pipettiert, in ein Meßröhrchen überführt und gamma=spektrometrisch gemessen (Kap. 4.5.4.). Durch diese Ver=dünnung lag die Peak-Aktivität der Standardprobe in der gleichen Größenordnung wie die der Analysenprobe. Die Zu=gabe von konzentrierterer, inaktiver Zinnlösung sollte ver=hindern, daß die geringen Zinnmengen in der verdünnten Lösung zu einem erheblichen Teil an den Wänden der Glas=gefäße adsorbiert werden und dadurch die Meßwerte ver=fälschen. Direkt eine noch stärker verdünnte Zinnlösung als Standard zu aktivieren, verbot sich wegen der dann sehr störenden Aktivitäten von ^{24}Na und ^{56}Mn, die bei der Bestrahlung aus dem Natrium- und Mangangehalt des destillierten Wassers entstanden.

4.4. Vorbereitung der Bestrahlungsproben

Der bei der Entwicklung des Trennungsganges als Matrix eingesetzte Granit "W-4" lag schon als feingemahlene Probe vor. Er wurde ohne weitere Behandlung in flache Beutel aus Polyäthylenfolie von etwa 1 cm Kantenlänge eingewogen und zugeschweißt. Die Probenmengen lagen zwischen 50 und 200 mg, meist bei etwa 100 mg. Diese Gesteinsprobe wurde dann mit der zweifach in Polyäthylen=folie eingeschweißten Standardlösung (Kap. 4.3.3.) in

eine weitere Folie eingeschweißt, damit Probe und Standard in praktisch der gleichen Position im Reaktor bestrahlt wurden.

Die gesamte Aktivierungsprobe wurde in ein verschraubbares Rabbit aus Polyäthylen gebracht und dieses mit der Rohrpost in die Bestrahlungsposition des Reaktors geschossen.

Durch die Verwendung von Polyäthylenfolien zur Verpackung von Probe und Standard ergab sich eine bedeutende Vereinfachung der Probenherstellung, verglichen mit den Vorschriften in ähnlichen Aktivierungsreaktoren.

4.5. Entwicklung des radiochemischen Trennungsganges

4.5.1. Aufschluß der Probe

Der Aufschluß der bestrahlten Gesteinsprobe wurde in stark alkalischer Schmelze vorgenommen. Im Gegensatz zu der oft angewendeten Auflösung von Gesteinsproben und Steinmeteoriten in einer Mischung von Flußsäure mit verschiedenen anderen Säuren, die oft mehrere Stunden erfordert, hat sich der Aufschluß in alkalischer Schmelze [73,74]) als sehr schnell erwiesen (LIEBERMAN [72])). Er dauert nur 5 bis 10 Minuten.

Außerdem gibt es Hinweise [75,76]), daß ein Teil des Zinngehaltes in Graniten als Zinnstein (Kassiterit, SnO_2) vorliegt, der von Flußsäure kaum angegriffen wird. HAMAGUCHI et al. [26,7]) haben den Aufschluß von Graniten zur Zinnanalyse mit HF/H_2SO_4 bzw. Na_2O_2-Schmelze experimentell ver-

glichen. Sie fanden, daß in Bezug auf vollständige Auf= lösung des Zinns die alkalische Schmelze zumindest gleich gute Ergebnisse liefert.

Für den Aufschluß wurden in der vorliegenden Arbeit Nickeltiegel von 50 ml Volumen verwendet, die vor dem ersten Einsatz mit einer Flamme getempert wurden, um ein Springen zu verhüten [72]). Bei jedem Aufschluß ging ein Teil des Nickels in Lösung, so daß jeder Tiegel nur etwa vier- bis fünfmal verwendet werden konnte.

In die Nickeltiegel, die die eingedampfte Zinn-Träger- und Tracer-Lösung (Kap. 4.5.5.) enthielten, wurde in dieser Reihenfolge je 2,5 g NaOH, 5 g Na_2O_2 und 3 g einer Mischung aus gleichen Teilen Na_2CO_3 und K_2CO_3 eingewogen. Diese Tiegel wurden in Partien zu etwa 5 Stück jeweils vorbereitet und bis zur Verwendung in einem Exsiccator über Blaugel aufbewahrt.

Nach der Bestrahlung wurde die aktivierte Gesteinsprobe mit ihrer inneren Polyäthylenfolienumhüllung in die Tiegel= mischung eingebracht, und der Tiegel auf dem Tondreieck mit der Bunsenflamme erhitzt. Vorversuche hatten ergeben, daß durch die Polyäthylenbeutelchen von 0.1 bis 0.3 g Masse keine meßbaren Zinnaktivitäten in die Analyse ein= geschleppt werden. Das Mitaufschließen der verschlossenen Umhüllung der Gesteinsprobe beschleunigte das Verfahren und ließ einen Verlust an bestrahlter Substanz beim Öffnen vermeiden.

Während des Schmelzens war der Tiegel mit einem passenden Nickeldeckel, der in der Mitte durchbohrt war, bedeckt, um ein Verspritzen zu verhindern. Nach kurzer Zeit entstand eine klare, dünnflüssige Schmelze, die insgesamt etwa 5 Minuten weiter erhitzt wurde, damit ein vollständiger Isotopenaustausch garantiert war.

Nach dem Erstarren der Schmelze wurden Tiegel und Deckel in einem Becherglas mit wenig Wasser versetzt. Dieses Auflösen des Schmelzkuchens dauerte bei den ersten Versuchen sehr lange (oft bis 40 Minuten). Durch mehrfaches Erhitzen bis fast zum Siedepunkt und vor allem durch die Einführung der Carbonatmischung konnte schließlich erreicht werden, daß der Schmelzkuchen vom Wasser rascher angegriffen und in weniger als 10 Minuten vollständig aufgelöst wurde.

Durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure wurde die stark alkalische Lösung neutralisiert und auf eine Konzentration von etwa 1 N HCl gebracht. Tiegel und Deckel wurden abgespült und entfernt, und die Lösung mit 3 ml konzentrierter H_2SO_4 versetzt.

Die Lösung, die noch etwas abkühlen sollte, war nun klar und von gelöstem Nickel grün gefärbt. Bei größeren Probenmengen (um 200 mg) schieden sich oft Flocken von Kieselsäure ab.

Um die Hauptmenge an radioaktivem Silicium und Natrium bei Gesteinsanalysen zu entfernen, durch die der nachfolgende Trennungsgang behindert werden konnte, empfahl LIEBERMAN [72]) nach GOLES und ANDERS [73]) eine Fällung von weißem kristallinem Na_2SiF_6 durch Zugabe von HF zur Lösung.

Bei den ersten Versuchen zur Zinn-Analyse wurde dieses Verfahren hier ebenfalls angewendet. Es ließ sich jedoch in der zur Gamma-Messung gelangenden Tartrat-Fraktion (Kap. 4.5.3.) keine Zinn-Aktivität mehr feststellen. Durch Nachmessung sämtlicher Extraktionsfraktionen konnte gezeigt werden, daß das Radiozinn schon in der ersten Trennungsstufe nicht in die organische (Hexon/TTA-) Phase extrahiert wurde, sondern in der wäßrigen Phase verblieb.

Als Grund wurde die durch den HF-Überschuß gegebene hohe Fluorid-Konzentration in der Aufschlußlösung angenommen. Die dadurch gebildeten Fluorokomplexe des Zinns sind erheblich stabiler als der Zinn-TTA-Komplex. Die Fällung mit Flußsäure wurde daher aufgegeben.

4.5.2. Flüssig-Flüssig-Extraktion mit TTA

Die aus dem Aufschluß resultierende wäßrige Lösung besaß etwa folgende Konzentrationen:

Zinn	0,2 mg/ml
Salzsäure	1 N
Schwefelsäure	1 N

STOKELEY und MOORE [70]) (Kap. 4.1.3.) hatten gefunden, daß diese Konzentrationen die besten Ergebnisse in Bezug auf Ausbeute und Selektivität der Extraktion mit TTA liefern. Die von den Autoren geforderte Zugabe von H_2O_2, um das Zinn im vierwertigen Zustand zu halten, war hier überflüssig, da die Lösung vom Na_2O_2 der Aufschlußschmelze her noch einen hohen Gehalt an H_2O_2 besaß.

Vorversuche [66]) mit Träger-Zinn und $^{113}Sn/^{113m}In$ als Tracer hatten gezeigt, daß unter den von STOKELEY und MOORE angegebenen Bedingungen auch bei Verwendung konventioneller Extraktionstechnik (Schütteltrichter, 100 ml-Volumina) Ausbeuten an Zinn von etwa 50% leicht erreicht werden können. Dabei gelang die Abtrennung des Radiozinn von Antimon (^{124}Sb, ^{125}Sb) und Arsen (^{76}As), die sonst oft radiochemische

Trennungsgänge für Zinn stören, mit hoher Selektivität.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde der von STOKELEY und MOORE entwickelte TTA-Trennungsgang weitgehend verändert, vor allem apparativ, um ihn den Erfordernissen der Gesteinsanalyse und der wegen der 41 min-Halbwertszeit des ^{123}Sn notwendigen Schnelligkeit anzupassen.

Die aus dem Aufschluß stammende wäßrige Lösung wurde nach kurzem Abkühlen in einen Erlenmeyerkolben gebracht und das Zinn durch rasches magnetisches Rühren, zweimal nacheinander je 5 Minuten lang mit jeweils 20 ml 0,5 M TTA-Lösung in Hexon, extrahiert. Die Hexonphase nahm dabei nach einigen Minuten eine dunkelbraune Farbe an (Fe). Die Phasentrennung erfolgte jeweils in einem spitzen Scheidetrichter, an dessen Graduierung das Volumen der wäßrigen Phase bequem abgelesen werden konnte. Es zeigte sich, daß mit wachsendem Volumen der wäßrigen Lösung die Zinn-Ausbeute der Extraktion abnahm.

STOKELEY und MOORE hatten mit gleichen Mengen an wäßriger und organischer Phase extrahiert. Hingegen betrug hier die größtmögliche Menge an TTA-Lösung etwa 50 ml, bedingt durch die Gerätedimensionen bei den nachfolgenden Reinigungsschritten. So mußte darauf geachtet werden, daß das Volumen der wäßrigen Phase bei der Auflösung des Schmelzkuchens nach dem Aufschluß nicht zu groß wurde. Nach einiger Einübung lag es regelmäßig bei 130 ml. Die zweimal hintereinander durchgeführte Extraktion mit je 20 ml TTA-Lösung ergab erwartungsgemäß eine höhere Ausbeute als eine nur einmalige Extraktion mit 40 ml Lösung.

Die Gesamtradioaktivität der Lösungen wurde bei einigen Trennungen von außen mit einem Zählrohr kontrolliert. Außerdem wurden dabei Lösungsproben der verschiedenen Phasen entnommen und gammaspektrometrisch untersucht. Es zeigte sich, daß der größte Teil der störenden Matrixaktivität (^{56}Mn, ^{24}Na, ^{31}Si,

^{27}Mg) in der wäßrigen Phase verblieb. Die Aktivität der beiden vereinigten organischen Phasen war um mehrere Zehnerpotenzen geringer. Deshalb konnten die folgenden Schritte des Trennungsganges unter wesentlich vereinfachten Strahlenschutzbedingungen an einem offenen Arbeitsplatz vorgenommen werden. Der Aufschluß und die Extraktion mit TTA-Lösung wurden hinter doppelten Bleiziegelwänden, z.T. mittels Fernbedienungswerkzeugen (Manipulatoren), ausgeführt.

4.5.3. Weitere extraktive Reinigungsschritte

Die vereinigten organischen Phasen der Extraktion mit einem Volumen von etwa 40 ml, die das Radiozinn mit Träger in TTA/Hexon-Lösung enthielten, wurden weiteren Flüssig-Extraktionsschritten unterworfen, um die Dekontamination von störenden Matrixaktivitäten zu verbessern.

Hierzu wurde dreimal nacheinander jeweils etwa 1 Minute lang mit ungefähr 30 ml einer wäßrigen Lösung ausgeschüttelt, die 1,2 N H_2SO_4 , 2 M NH_4Cl und 1 vol.% H_2O_2 enthielt. Die Extraktion geschah in dem in Abb. 4 dargestellten Glasgefäß von 75 ml Inhalt, das speziell für dieses Verfahren angefertigt wurde. Geschüttelt wurde mit dem Vibrationsmischer "Super Mixer" der Fa. Lab Line Instruments, Melrose Park, Ill.(USA). Dieses Gerät erlaubt es, durch einfaches Herandrücken des Glasgefäßes die Flüssigkeit von außen in sehr rasche Rotation zu versetzen und so äußerst intensiv zu durchmischen. Die Phasentrennung erfolgte durch Zentrifugieren (1 Minute). Zum Abziehen der wäßrigen Phase, die sich unter der organischen Phase befand und die verworfen wurde, wurde das in Abb. 5 schematisch dargestellte Instrument entwickelt.

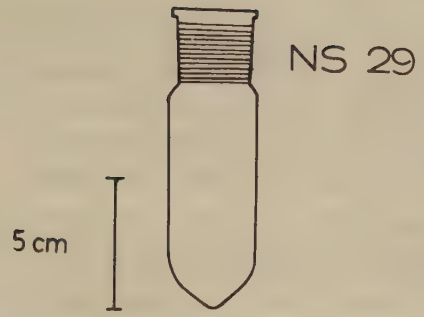

Abb.4 :
Extraktions- und Zentrifugenglas

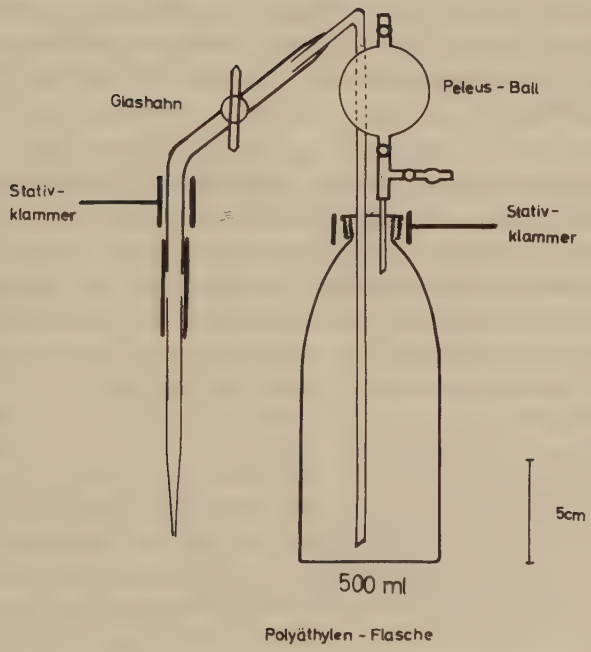

Abb.5 : Neuentwickeltes Gerät zum Abziehen der schwereren Phase nach der Extraktion

Es besteht aus einer Polyäthylenflasche, an die mit dem Peleusball Unterdruck angelegt werden kann. Mit Hilfe des Glashahns und der dünn ausgezogenen Glasspitze läßt sich dann die wäßrige Phase unter der organischen sehr genau dosiert herauspipettieren. Der konische Boden des Extraktions- und Zentrifugenglases dient dazu, die schwerere Phase bis zum letzten Tropfen in die Glasspitze gelangen zu lassen.

Die beiden hier beschriebenen, neu entwickelten Instrumente ermöglichen es, zusammen mit dem "Super Mixer", drei bis vier Extraktionen (jeweils Mischen, Zentrifugieren und Entfernen einer Phase) sehr bequem nacheinander in einem Gefäß vorzunehmen. Dadurch kann der Trennungsgang wesentlich schneller durchgeführt werden. Zudem braucht die Extraktionslösung nicht mehr in mehreren verschiedenen Glasgefäßen verarbeitet zu werden; auf diese Weise wird die Kontamination durch Hängenbleiben von Lösungsresten stark zurückgedrängt und gleichzeitig die Ausbeute an Zinn erhöht.

Durch das dreimalige Ausschütteln mit der schwefelsauren wäßrigen Reinigungslösung konnte die Kontaminations-Aktivität um mehrere Größenordnungen verringert werden. Das in der organischen Phase als Chelat gelöste Zinn hingegen nahm maximal nur um wenige Prozent ab. STOKELEY und MOORE hatten gefunden, daß Zinn von saurer (1 bis 2 N), chloridhaltiger Lösung praktisch nicht aus der TTA/Hexon-Phase extrahiert werden kann. Der Gehalt an Wasserstoffperoxid soll sicherstellen, daß Zinn stets als Sn(IV) vorliegt.

Der letzte Schritt des Trennungsganges ist eine nahezu quantitative Rückextraktion des Zinns aus der organischen TTA-Phase. Hierzu wird im Glasgefäß (Abb. 4) mit 5,0 ml einer 1 M Weinsäurelösung 5 Minuten lang mit dem Vibrationsmischer extrahiert, zentrifugiert und die untere wäßrige Phase mit einer Pipette entnommen. Diese 5 ml Tartratlösung werden in ein Probenglas überführt und sofort zur gammaspektrometrischen Messung gebracht.

4.5.4. Messung durch Gammaspektrometrie

Die flüssigen Meßproben wurden unmittelbar nach dem Ende des radiochemischen Trennungsganges gammaspektrometrisch gemessen. Hierzu diente ein 3 x 3 inch NaJ(Tl)-Bohrloch-kristall in einer Telefunken-Blei-Meßkammer. Die Impulse wurden in einem Vielkanalanalysator (800 Kanäle, "Tullamore Transistorized Spectrometer, Model ST 800 DM") der Firma Victoreen verarbeitet und die gespeicherten Spektren durch einen Drucker (Fa. Hewlett-Packard) ausgedruckt. Sie konnten außerdem graphisch über einen Moseley-X-Y-Schreiber ausgegeben werden.

Die Meßzeit betrug einheitlich für alle Proben 5 Minuten "live time" (die Totzeit des Geräts wurde automatisch von der Meßzeit abgezogen), außer im Falle des Referenz-Gesteins W-1 (Kap. 5.2.), das einen geringeren Zinn-Gehalt besaß und daher 10 Minuten lang gemessen wurde. Sofort nach Ablauf der Meßzeit für die Analysenprobe wurde die Standard-Probe (Neutronenfluß-Monitor, Kap. 4.3.3.) gleich lange gemessen. Sie besaß ebenfalls ein Volumen von 5 ml. Auch das Volumen der anderen Meßproben (Kap. 4.5.5.) wurde, notfalls durch Verdünnen, auf 5 ml gebracht, damit der Verlust durch Absorption der niederenergetischen Gammaquanten konstant gehalten und dadurch die Meßwerte vergleichbar wurden.

Zur Aufnahme eines Spektrums wurde jeweils eine Gruppe von 200 Kanälen des Vielkanalanalysators verwendet. Die Verstärkung war dabei so gewählt, daß diese 200 Kanäle dem Gammaenergiebereich von 0 bis 0,5 MeV entsprachen. Vor der ersten Messung wurde über die gleiche Zeitdauer bei gleicher Zählanordnung der Nulleffekt negativ eingespeichert und auf die anderen Spektrengruppen übertragen. Diese Impulse wurden dann bei der Aufnahme der Spektren automatisch subtrahiert.

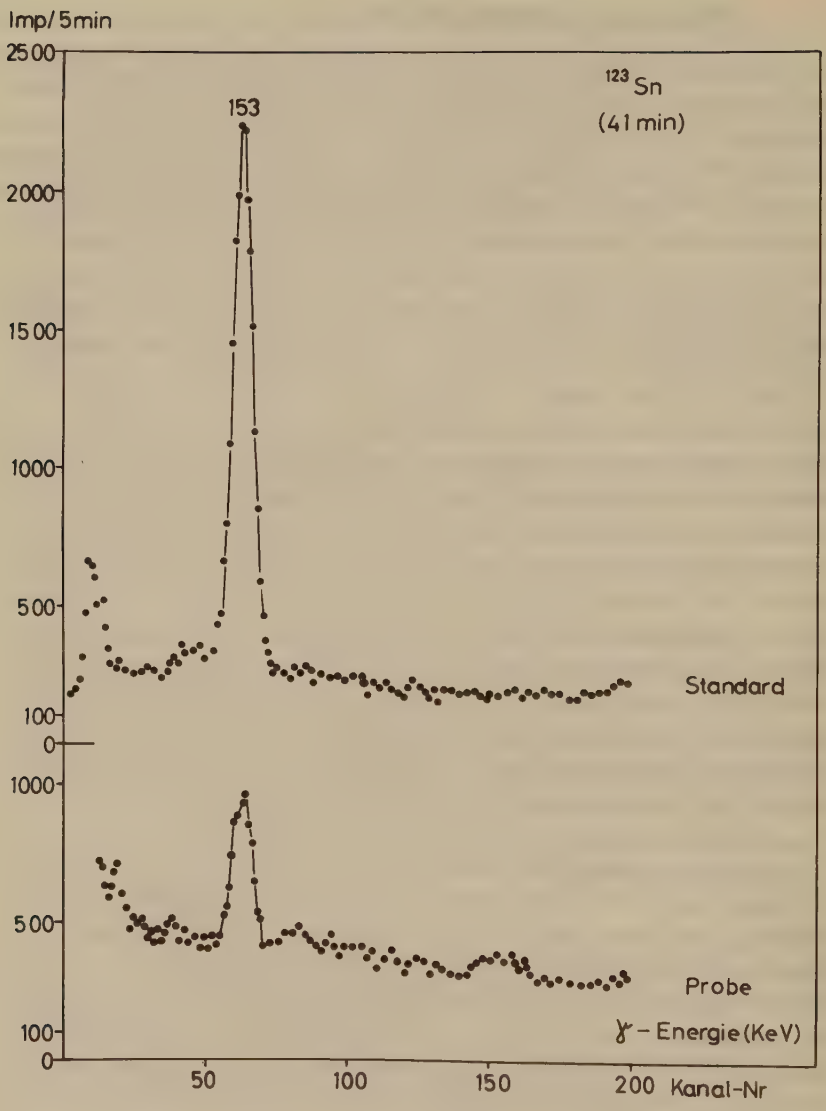

Abb.6 : Gammaspektrum von Analysenprobe und Standard nach der Trennung

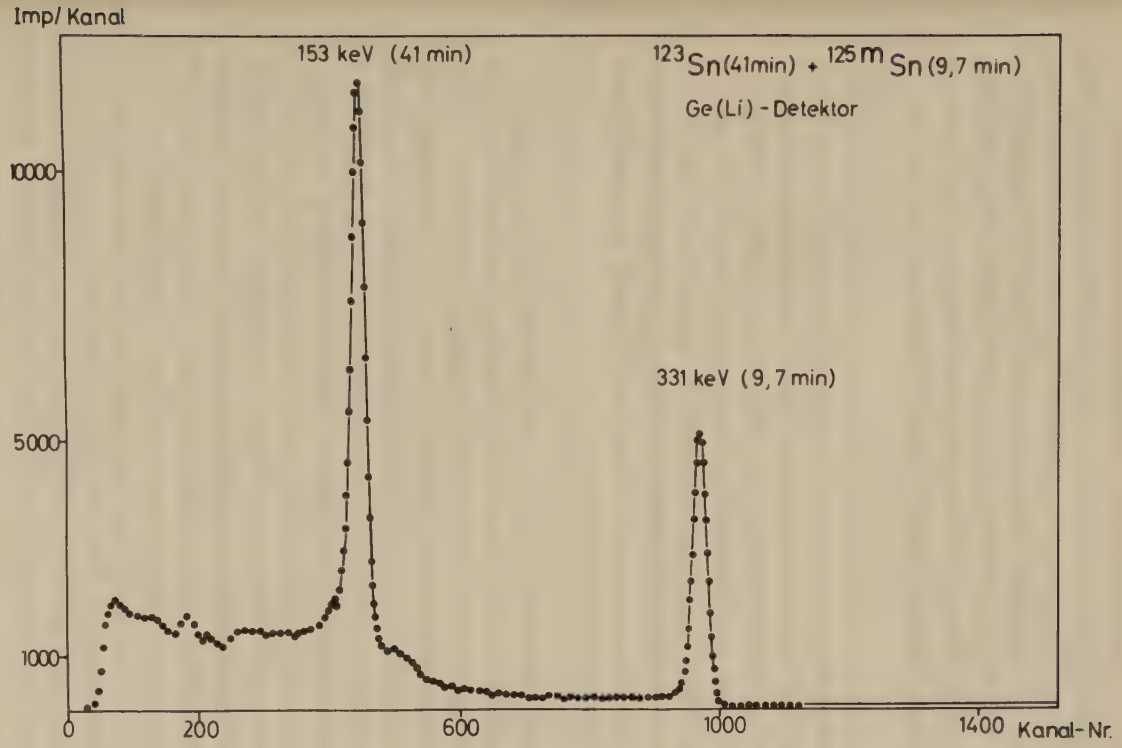

Abb.7 : Gammaspektrum von ^{123}Sn und ^{125m}Sn mit hoher Auflösung

Ein typisches Beispiel für ein aus der Analyse des Granits "W-4" (Kap. 5.1.) stammendes Gammaspektrum zeigt Abb. 6. Das untere Spektrum (Tab. 6, 4. Analyse) läßt deutlich den Gammapeak des ^{123}Sn bei 153 keV hervortreten. Der ziemlich gleichmäßige Untergrund stammt von noch nicht völlig abgetrennter Kontaminations-Aktivität, stört aber nicht bei der Auswertung des Peaks. Darüber ist zum Vergleich das Spektrum der zugehörigen Standardprobe dargestellt.

Das hier verwendete Gammaspektrum des 41 min-Isotops ^{123}Sn ist in Spektrensammlungen und Veröffentlichungen bisher noch relativ selten abgebildet worden. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen ein solches Spektrum unter Einsatz modernster Analysegeräte aufgenommen (Abb. 7). Reine Zinnlösung (Standardlösung mit 0,9 mg Sn/ml) wurde zu diesem Zweck 15 Minuten lang in Rohr 5 bestrahlt und das Spektrum etwa 20 Minuten nach dem Ende der Aktivierung mit einer Meßzeit von 10 Minuten aufgenommen.

Verwendet wurde ein Lithium-gedrifteter Germanium-Detektor von zylindrischer Form und 15 cm^3 Volumen, der im Institut für Radiochemie der TH München von KEMMER hergestellt worden war. Die Impulse wurden einem Scipp-1600-Kanal-Analysator der Firma Victoreen zugeführt (1600 Kanäle entsprachen etwa dem Bereich 0 bis 0,5 MeV) und das Spektrum auf einem Fernschreiber ausgedruckt. Es zeigt in hoher Auflösung den Peak des 41 min-Isotops ^{123}Sn bei 153 keV und außerdem den des 9,7 min-Isotops ^{125m}Sn bei 331 keV. Letzteres, das für einen radiochemischen Trennungsgang wegen seiner kurzen Halbwertszeit nicht in Frage kam, konnte an Hand dieses Peaks bei frisch bestrahlten Zinnproben neben dem ^{123}Sn-Peak gut beobachtet werden; der Peak fiel aber im Lauf der Analyse schnell ab und war nach der Trennung in der Meßprobe nicht mehr zu erkennen.

Die Neuauflage des Spektrenkatalogs von HEATH [77]) führt das ^{123}Sn-Spektrum nicht auf. Die ältere Gammaspektrensammlung bei CROUTHAMEL [78]) bringt Abbildungen der Spektren von ^{123}Sn und ^{125m}Sn; ebenso sind die Spektren in dem Tabellenwerk zur Aktivierungsanalyse von GIRARDI et al.[19]) dargestellt. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung mit den bei den vorliegenden Untersuchungen aufgenommenen Spektren sehr gut.

4.5.5. Bestimmung der chemischen Ausbeute über den Tracer ^{113}Sn/^{113m}In

Im "klassischen Fall" der Bestimmung eines Spurenelements durch die Aktivierungsanalyse wird die chemische Ausbeute des Trennungsganges gravimetrisch durch Vergleich des am Anfang eingesetzten isotopen Trägers mit dem am Schluß des Trennungsganges erhaltenen Niederschlag bestimmt. Diese Methode ist besonders dann die einfachste, wenn sowieso als Ergebnis des Trennungsganges eine Meßprobe erhalten wird, die als stöchiometrisch zusammengesetzter, gut wägbarer Niederschlag anfällt. Ein Niederschlag muß sogar gefordert werden, wenn eine Betazählung vorgenommen wird (Kap. 3.1.). Jedoch ist er auch für die Gammaspektrometrie vorteilhaft, da so die Gammaquanten nur eine geringe Selbstabsorption erfahren.

Für das Element Zinn kommt praktisch nur das Zinndioxid SnO_2 als auswägbare, stöchiometrische End-Verbindung in Frage. Aus diesem Grunde wird es bei nahezu allen bisher in der Literatur beschriebenen aktivierungsanalytischen Zinn-Bestimmungen verwendet. Die in Kap. 3.2. referierten eigenen

Versuche zur Darstellung geeigneter anderer Zinn-Nieder=schläge, die kein positives Ergebnis brachten, weisen in die gleiche Richtung. Das wägbare Zinndioxid wird aus den durch Fällung erzeugten nichtstöchiometrischen Niederschlägen durch Verglühen im Muffelofen erhalten. Hierzu ist mindestens eine Stunde notwendig. Da die gesamte Trennung, wegen der 41 min-Halbwertszeit des ^{123}Sn, weniger als zwei Stunden nach Abschluß der Bestrahlung beendet sein sollte, mußte also ein anderer Weg zur Bestimmung der chemischen Ausbeute gefunden werden.

Als Alternative wurde ein radiochemisches Verfahren ent=wickelt, nach dem die Ausbeute des Trennungsganges mit der Indikatormethode durch Zufügen eines radioaktiven Tracers bestimmt wird. Als Tracer bot sich das Zinnisotop ^{113}Sn an, das in guter Reinheit im Handel erhältlich ist und mit einer Halbwertszeit von 118 Tagen durch K-Einfang in ^{113m}In über=geht. Dabei wird ein Gammaquant von 260 keV ausgesandt. Dieser Gamma-Übergang erfolgt jedoch mit sehr geringer Wahrschein=lichkeit, so daß der 260 keV-Peak im Spektrum nur äußerst schwach ausgeprägt ist und nicht zur Bestimmung des ^{113}Sn benutzt werden kann. Das Tochternuklid ^{113m}In hingegen, das mit einer Halbwertszeit von 1,7 Stunden durch isomeren Über=gang zum Grundzustand des Indium-113 zerfällt, sendet dabei eine Gammaenergie von 393 keV aus. Dieser im Spektrum deut=lich hervortretende Peak kann zur indirekten Bestimmung des ^{113}Sn verwendet werden, wenn die Tochter ^{113m}In im radio=aktiven Gleichgewicht mit dem ^{113}Sn steht. Das radioaktive Gleichgewicht wird bei der Abtrennung des Zinns wegen der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Indium und Zinn naturgemäß gestört. Sofort nach dem Trennungsgang war bei der Messung der ^{123}Sn-Aktivität im Spektrum erwartungs=gemäß noch kein Peak des ^{113m}In bei 393 keV sichtbar, er wuchs dann aber rasch an. Im ^{123}Sn-Spektrum der Analysenprobe

(Abb. 6) ist der 393 keV-Peak in seinem Anfangsstadium bei Kanal 159 gerade zu erkennen. Nach 10 Halbwertszeiten des ^{113m}In (17 h) kann mit Sättigung, also Vorliegen des radioaktiven Gleichgewichts, gerechnet werden. Bei der praktischen Ausbeutebestimmung wurden die Meßproben normalerweise am nächsten Tag, etwa 24 Stunden nach der Aktivierung, nachgemessen.

Das als Tracer benutzte Zinn-113 wurde von den Farbwerken Hoechst bezogen. Es lag als Chlorid in 5 ml HCl-Lösung vor, besaß eine Anfangsstärke von 0,5 mCi, eine spezifische Aktivität von 3,5 mCi/g Sn und eine Konzentration von 28,5 mg Sn/ml. Das ^{113}Sn war in Frankreich durch Neutronenbestrahlung von ^{112}Sn hergestellt worden, das wiederum durch Isotopentrennung stark angereichert worden war. Bei der Aktivierung von metallischem Zinn (natürliches Isotopengemisch), wie sie beispielsweise am FRM sehr viel billiger selbst hätte vorgenommen werden können, entsteht bei den für die Gewinnung von ^{113}Sn nötigen langen Bestrahlungszeiten von mindestens einer Woche in etwa gleich hoher Aktivität auch das Isotop ^{117m}Sn. Dieses besitzt eine Halbwertszeit von 14 Tagen und einen isomeren Gammaübergang der Energie 160 keV, der die Auswertung des 153 keV-Peaks von ^{123}Sn bei der Analyse unmöglich machen würde. Die Herstellung des Tracers ^{113}Sn aus Zinnmetall im Reaktor wäre nur dann sinnvoll, wenn man die Probe nach der Bestrahlung etwa ein halbes Jahr lang aufbewahren könnte, damit die Aktivität des ^{117m}Sn abklingt.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die gleichzeitig Träger-Zinn für den Trennungsgang und Tracer (^{113}Sn) zur Bestimmung der chemischen Ausbeute enthielt. Da diese Zinnlösung nicht bestrahlt werden sollte, brauchte sie nicht den strengen Forderungen auf Abwesenheit aktivierbarer Elemente

(Chlor) zu genügen, die an die Standardlösung (Kap. 4.3.1.) gestellt wurden. Hierzu wurden 2,0051 g Zinn-Metall (granuliert, analytische Reinheit, der Fa. Mallinckrodt) in 20 ml konzentrierter Salzsäure schnell gelöst, mit 0,02 ml der gekauften ^{113}Sn-Lösung vermischt und auf 100 ml verdünnt. Von dieser Träger/Tracer-Lösung (20 mg Sn/ml) wurde jeweils 1,0 ml in vorgetemperte Nickeltiegel ein=pipettiert und bei 110° C im Trockenschrank langsam ein=gedampft. Danach wurden die Substanzen für die Aufschluß-Schmelze eingewogen (Kap. 4.5.1.). Gleichzeitig wurde ebenfalls 1,0 ml der Träger/Tracer-Lösung in ein Proben=meßglas pipettiert und auf 5 ml verdünnt. Dies stellte die Vergleichsprobe (100%-Wert) zur Ausbeutebestimmung dar. Die Tracermenge in der Lösung war so gewählt, daß die Ver=gleichsprobe etwa 2500 Impulse/Kanal im Maximum des 393 keV-Peaks bei 5 Minuten Meßzeit lieferte. Die Peakhöhe sollte nicht wesentlich größer sein, um nicht einen zu hohen Compton-Untergrund bei der Auswertung des 153 keV-Peaks (^{123}Sn) zu erzeugen.

Ein Gammaspektrum hoher Auflösung, zu dem ein kleines Aliquot der gekauften ^{113}Sn-Lösung verwendet wurde, zeigt sehr deutlich den Peak des ^{113m}In bei 393 keV (Abb. 8). Es wurde mit einem Lithium-gedrifteten Germanium-Detektor und Scipp-1600-Kanal-Analysator auf 800 Kanälen (0 bis 0,5 MeV) in gleicher Weise wie das Spektrum im vorigen Kapitel aufgenommen.

Abb. 9 zeigt ein typisches Beispiel eines Gammaspektrums aus einer normalen Ausbeutebestimmung, aufgenommen mit NaJ(Tl)-Scintillator und 800 Kanal-Analysator auf 200 Kanälen (entsprechend dem Bereich 0 bis 0,5 MeV). Es stammt aus der gleichen Analyse des Granits "W-4" (Kap. 5.1., Tab. 6, Nr. 4) wie das in Abb. 6 dargestellte ^{123}Sn-Spektrum.

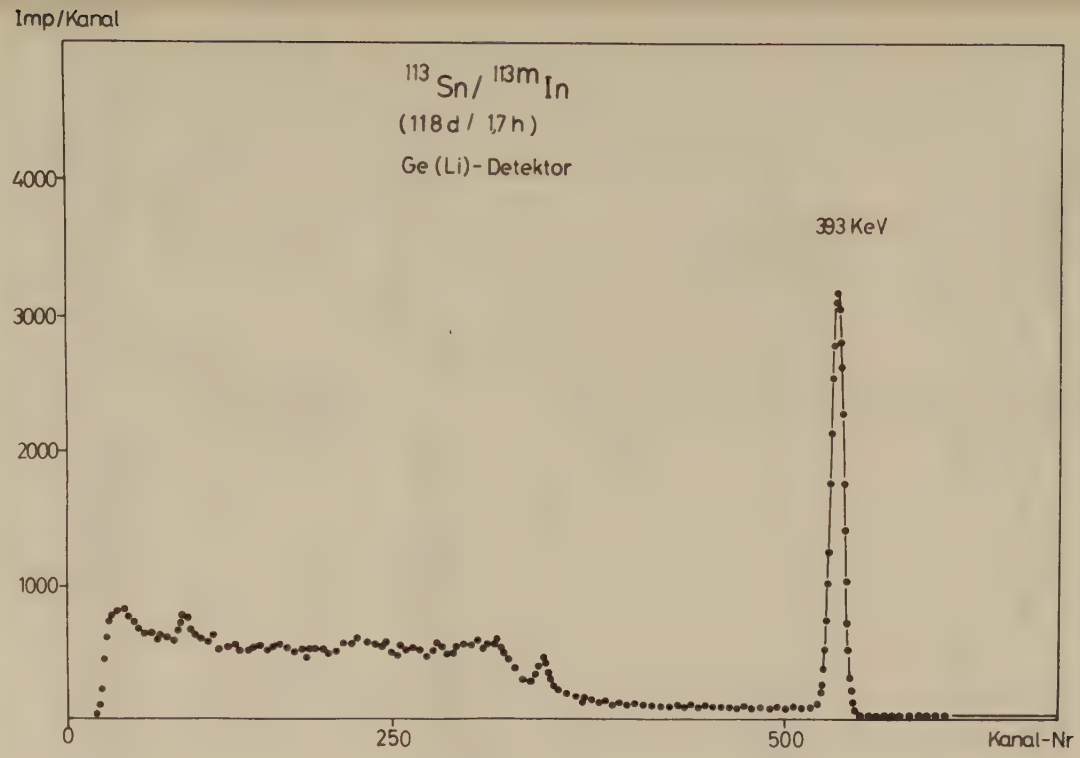

Abb.8 : Gammaspektrum von ^{113}Sn/^{113m}In mit hoher Auflösung

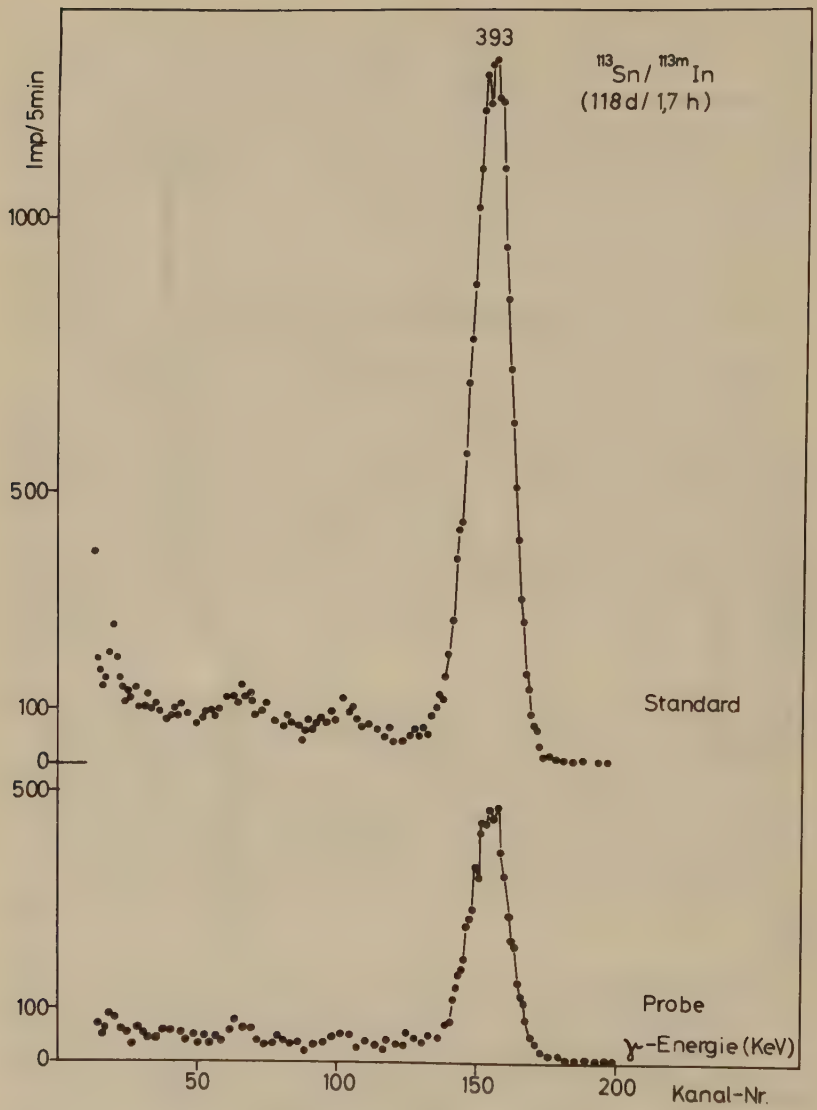

Abb.9 : Gammaspektrum von Analysen- und Vergleichs-Probe zur Bestimmung der chemischen Ausbeute über $^{113}Sn/^{113m}In$

Der Peak des Indium-113m bei 393 keV ist sowohl bei der Analysenprobe wie auch bei der Vergleichsprobe sehr auffallend. Im Spektrum der Vergleichsprobe ("Standard") ist noch ein sehr schwaches Maximum etwa bei Kanal 105 zu sehen; dies ist der Gamma-Peak des ^{113}Sn mit 260 keV Energie. Das zweite schwache Maximum bei Kanal 70 stellt einen Rückstreu-Peak des ^{113m}In dar.

Während der Ausarbeitung des Trennungsganges wurden die Gesteinsproben zunächst nur 10 bis 15 Minuten lang bestrahlt, um eine zu hohe Matrixaktivität und damit umfangreichere Strahlenschutzmaßnahmen zu vermeiden. Aus diesem Grunde konnte das in dem Granit enthaltene ^{123}Sn noch nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurden abgemessene Mengen der mitbestrahlten Zinn-Standardlösung (Kap. 4.3.3.) zur Aufschlußmischung gegeben und außerdem eine entsprechende Vergleichsprobe hergestellt. Auf diese Weise standen anfangs zwei voneinander unabhängige Tracer-Methoden zur Verfügung, wodurch das ausgearbeitete $^{113}Sn/^{113m}In$-Verfahren kontrolliert werden konnte. Tabelle 5 bringt die Ergebnisse einiger dieser Aktivierungsanalysen. Der Vergleich der Ausbeutebestimmungen über ^{123}Sn und $^{113}Sn/^{113m}In$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung beider Methoden.

Zusätzlich wurde bei zwei Analysen (Tab. 5, Nr. 4 und 5) die Messung zur Ausbeutebestimmung mit $^{113}Sn/^{113m}In$ über mehr als zwei Wochen hinweg mehrfach wiederholt. Die Schwankungen der Ergebnisse bei der gleichen Analysenprobe betrugen maximal 3% in den Ausbeutewerten. Hierdurch war nachgewiesen, daß man die Messung nicht unbedingt immer am Tage nach der Aktivierungsanalyse vornehmen mußte, sondern sie auch einige Tage später durchführen konnte. Neben der relativ langen Halbwertszeit des ^{113}Sn von 118 Tagen ist vor allem die Messung gegen eine Vergleichsprobe als Grund hierfür zu nennen.

Die in Tab. 5 aufgeführten Ausbeuten sind noch etwas niedrig. Nach hinreichender Übung und Einführung vieler Verbesserungen beim Trennungsgang lagen die Ausbeuten bei den Aktivierungsanalysen am Schluß regelmäßig zwischen 45 und 50%. Es konnte auch gezeigt werden, daß die Gesamt=ausbeute der Trennung im wesentlichen durch die Einzel=ausbeute der Extraktion mit TTA/Hexon eingeschränkt wird, während die Ausbeuteverluste bei den Reinigungsschritten und der Rückextraktion mit Weinsäure jeweils nur wenige Prozent betragen.

Die hier entwickelte Indikator-Methode zur Bestimmung der chemischen Ausbeute erwies sich vor allem aus zwei Gründen als vorteilhaft:

(1) Die Auswertung des Gammapeaks von Zinn-123 direkt nach der Aktivierungsanalyse wird durch den Compton-Untergrund des zugefügten Tracers überhaupt nicht ge=stört, da sich im Verlaufe von Stunden erst das radio=aktive Gleichgewicht mit dem Indium-113m wieder ein=stellen muß;

(2) Die Bestimmung des Tracer-Peaks (^{113m}In) wird durch die Aktivierungsanalyse nicht gestört, da bei den gewählten kurzen Aktivierungszeiten von einer Stunde keinerlei im Spektrum nachweisbare Aktivität von ^{113}Sn (118 d) aus dem natürlichen Isotopengemisch des zu bestimmenden Zinns erzeugt wird.

Tabelle 5 : Vergleich der Ausbeutebestimmungen über ^{123}Sn und $^{113}Sn/^{113m}In$

Analyse Nr.	^{123}Sn			$^{113}Sn/^{113m}In$			
	Peakhöhe *)		Ausbeute	Zeit **)	Peakhöhe		Ausbeute
	Probe	Standard	%	(Tage)	Probe	Vergleich	%
1	281	848	33,2	1	425	1362	31,2
2	839	2799	30,0	3	416	1366	30,4
3	399	1242	32,1	1	412	1286	32,0
4	621	2060	30,1	7	377	1272	29,6
				11	368	1290	28,5
				17	353	1175	30,0
				24	354	1126	31,4
				Mittelwert:			29,9
5	517	1264	40,9	3	894	2162	41,3
				4	869	2145	40,5
				11	825	1993	41,4
				14	860	1985	43,3
				Mittelwert:			41,6

*) Impulse/5 min/Kanal, berechnet nach Kap. 4.7.; Impulszahl der Probe für den Zerfall zwischen der Messung von Probe und Standard korrigiert (Kap. 4.7.).

**) Zwischen der Aktivierungsanalyse und der Messung zur Ausbeutebestimmung jeweils verstrichene Zeit in Tagen.

4.5.6. Arbeitsvorschrift zum Trennungsgang

(1) Probe: 100 bis 200 mg Gesteinspulver in flache Polyäthylenbeutelchen von etwa 1 cm^2 einschweißen.

(2) Standard: 1 ml Zinnlösung (0,09 mg Sn/ml, 0,05 M Oxalsäure, 0,1 N HNO_3) zweifach in Polyäthylenbeutel einschweißen.

(3) Verpackung: Probe und Standardpräparat zusammen in gleicher Position in Polyäthylenbeutel einschweißen.

(4) Bestrahlung: 1 Stunde Rohrpost am FRM (10^{13} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) mit CO_2-Kühlung. 20 Minuten abklingen lassen.

(5) Aufschluß: In 50 ml-Nickeltiegel wird 1 ml Zinn-Träger/Tracer-Lösung mit 20 mg Träger-Zinn und ^{113}Sn-Tracer langsam eingedampft. Dazu 2,5 g NaOH, 5 g Na_2O_2 , 3 g Na_2CO_3/K_2CO_3 (1:1) einwägen. Bestrahlte Gesteinsprobe mit Polyäthylenhülle hineinbringen und mit der Bunsenflamme 5 min durchschmelzen.

(6) Lösen der Schmelze: Nach dem Erstarren Schmelzkuchen und Tiegel im Becherglas mit wenig Wasser versetzen, mehrfach fast bis zum Sieden erhitzen. Mit konz. HCl neutralisieren, auf 1 N HCl bringen. Tiegel abspülen und entfernen; 3 ml konz. H_2SO_4 zufügen.
Das Volumen der Lösung beträgt jetzt etwa 130 ml, die Konzentrationen sind ungefähr: 0,2 mg Sn/ml, 1 N HCl, 1 N H_2SO_4.

(7) Flüssig-Extraktion als TTA-Komplex: Lösung in 300 ml-Erlenmeyerkolben durch schnelles magnetisches Rühren (Teflon-Rührfisch) zweimal nacheinander je 5 min lang mit je 20 ml 0,5 M TTA-Lösung in Hexon extrahieren.

(TTA-Lösung nach dem Ansetzen mit gleichem Volumen 1 N HCl durch längeres Schütteln ins Gleichgewicht bringen). Phasentrennung jeweils in graduiertem spitzem Scheidetrichter.

(8) Radiochemische Reinigungsschritte:

(a) Die vereinigten organischen (TTA-) Phasen (40 ml) im Extraktions-/Zentrifugen-Glas (Abb. 4) 1 min lang mit 30 ml einer wäßrigen Lösung von 1,2 N H_2SO_4, 2 M NH_4Cl und 1 vol.% H_2O_2 mittels Vibrationsmischer extrahieren.

(b) Zur Phasentrennung 1 min zentrifugieren.

(c) Untere wäßrige Phase abziehen (Gerät: Abb. 5) und verwerfen.
Schritte (a) bis (c) zweimal wiederholen.

(9) Rückextraktion als Tartrato-Komplex: Organische Phase mit 5 ml 1 M Weinsäure 5 min lang extrahieren (wie im Schritt (8)). 1 min zentrifugieren. Untere wäßrige Tartratphase mit einer Pipette herausheben. Diese 5 ml Zinn-Lösung in Meßgläschen (16 mm Ø, 100 mm Länge) überführen, sofort zur Messung.

(10) Messung: 5 min "live time".
3x3" NaJ(Tl)-Bohrlochkristall, Victoreen-800 Kanal-Analysator, Drucker.
153 keV-Gammalinie des ^{123}Sn (41 min) auswerten.
Gesamtdauer der Analyse vom Ende der Bestrahlung bis zur Messung (Abklingzeit, Schritte (5) bis (9)) : 1,5 Stunden.

(11) Behandlung des Standards: 0,5 ml der bestrahlten Standardlösung (2) in 50 ml-Meßkolben pipettieren, mit etwa 2 ml der inaktiven Standardlösung (0,9 mg Sn/ml, 0,5 M Oxalsäure, 1 N HNO_3) versetzen, auf 50 ml verdünnen. Davon 5 ml in Meßgläschen pipettieren, Messung wie in (10).

(12) Ausbeutebestimmung mittels $^{113}Sn/^{113m}In$-Tracer: Nach etwa 1 Tag Analysenprobe im Meßgläschen erneut messen wie in (10). Vergleichsprobe (100%-Wert) ebenso messen. Herstellung der Vergleichsprobe: Gleiche Menge wie im Nickeltiegel (5) der vorbereiteten und für alle Versuche verwendeten Träger/Tracer-Lösung (1 ml) in ein Meßgläschen pipettieren, auf 5 ml verdünnen.
393 keV-Gammalinie des ^{113m}In auswerten.

4.6. Radiochemische Reinheit und weitere Störungsmöglichkeiten

Da bei jeder Analyse das Gammaspektrum der Probe aufgenommen und auf dem Bildschirm sichtbar gemacht wurde, war gleichzeitig eine einfache Kontrollmöglichkeit für die radiochemische Reinheit der Meßprobe gegeben, soweit diese das Gammaspektrum beeinflußt. Beta- (und Alpha-) Strahler, die nicht in extrem hoher Aktivität auftraten, wurden hingegen nicht registriert und brauchten daher auch nicht bei der Reinheit berücksichtigt zu werden. Es konnte so festgestellt werden, daß normalerweise die Analysenprobe in für die Gammaspektrometrie völlig ausreichender Reinheit vorlag.

Es traten keine fremden Peaks auf, die durch ihre Nachbarschaft oder gar Überlagerung die Auswertung des 153 keV-Peaks von ^{123}Sn gestört hätten; fast immer war sogar dieser Peak der einzige im Bereich von 0 bis 0,5 MeV, auf einem sehr gleichmäßigen und nicht zu hohen Untergrund aufsitzend. Im allgemeinen wurde beobachtet, daß kein anderes gammastrahlendes Element mit dem Zinn durch den Trennungsgang "mitlief".

Lediglich in einigen wenigen Fällen trat eine Störung durch Mangan-56 auf, das offensichtlich immer noch nicht genügend abgetrennt werden konnte, da es in extrem hoher Aktivität vorliegt. Es wird durch Neutronenaktivierung aus ^{55}Mn (Reinelement) gebildet, besitzt eine Halbwertszeit von 2,58 Stunden und einen sehr hohen Gammapeak bei 0,845 MeV. Die starke Compton-Untergrundstrahlung dieses Peaks stört dann den Nachweis des Zinn-123-Peaks bei niedrigerer Energie.

In solchen Fällen des Mitlaufens von ^{56}Mn durch die Trennung konnte Abhilfe gefunden werden, indem Mengen bis 1 g an inaktivem Mangan als Rückhalteträger zu den wäßrigen Phasen der TTA-Extraktionen und der Reinigungsschritte (jeweils 1 bis 2 Spatel $MnSO_4 + 4\ H_2O$) gegeben wurden, und die Zahl der Reinigungsschritte auf 4 erhöht wurde. Dadurch konnte der 845 keV-Peak des ^{56}Mn fast völlig zum Verschwinden gebracht und die Störung damit beseitigt werden; allerdings verminderte sich die Zinn-Ausbeute der gesamten Trennung um knapp 10%.

Bisher konnte noch nicht schlüssig erklärt werden, warum Mangan unerwartet und nur in wenigen Fällen nicht genügend abgetrennt wurde. Es erscheint naheliegend zu vermuten, daß die Fähigkeit des Mangans, in sehr verschiedenen Oxidationsstufen aufzutreten (+2 bis +7), eine wesentliche Rolle spielt. Die Bedingungen (Temperatur, Oxidationspotential, zeitlicher Ablauf) der Herstellung der wäßrigen

Lösung vor der ersten TTA-Extraktion lassen sich vielleicht für den speziellen Fall des Mangans nicht genau genug reproduzieren.

Die bei der Aktivierung des natürlichen Isotopengemisches von Zinn entstehenden Nuklide (Kap. 2.2.) stören die Analyse nicht. Die Peaks bei 160 keV und 393 keV von ^{117m}Sn (14 d) und $^{113}Sn/^{113m}In$ (118 d/1,7 h) sind in Gammaspektren, die bei einer Bestrahlung von Zinn-Standardlösungen über 1 bis 2 Stunden erhalten wurden, nicht zu erkennen. Diese Bestrahlungsdauer ist für einen Nachweis der beiden Isotope zu kurz, verglichen mit ihren Halbwertszeiten.

Das Isotop ^{121}Sn (27,5 h) entsteht zwar bei der Analyse mit einer Aktivität, die der von ^{123}Sn durchaus vergleichbar ist. Eine Stunde Bestrahlung von 0,1 mg Zinn in Rohr 5 ergibt 0,3 μCi an ^{121}Sn, 1 μCi an ^{123}Sn und 1,7 μCi an ^{125m}Sn. Da ^{121}Sn jedoch ein reiner weicher Betastrahler ist, taucht es im Gammaspektrum überhaupt nicht auf.

Das aus dem Zerfall des 9,7 min-Isotops ^{125m}Sn entstehende ^{125}Sb (2,6 Jahre), das Gammapeaks vor allem bei 427 keV und 595 keV besitzt [66]), ließ sich in den hier verwendeten Spektren reiner Zinnlösungen ebenfalls nicht nachweisen.

Es sind jetzt noch Störreaktionen zu berücksichtigen, durch die bei der Aktivierung im Reaktor das der Analyse zugrundeliegende Nuklid ^{123}Sn auf andere Art als durch (n,γ)-Prozeß gebildet wird. Hier kann zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden werden, nämlich:

(1) durch die schnellen Neutronen des Reaktors ausgelöste Kernreaktionen: (n,p)- und (n,α)-Prozesse;

(2) Entstehung des Zinnisotops durch Kernspaltung von Uran, das in der geochemischen Probe vorhanden ist.

BOWEN und GIBBONS [23]) führen in ihrer Muster-Vorschrift für die Aktivierungsanalyse von Zinn, dort über das Isotop ^{121}Sn, folgende Reaktionen an:

$$^{121}Sb(n,p)^{121}Sn;\ ^{124}Te(n,\alpha)^{121}Sn;\ ^{235}U(n,f)^{121}Sn.$$

Für das hier verwendete Isotop ^{123}Sn sind die analogen Reaktionen möglich:

$$^{123}Sb(n,p)^{123}Sn;\ ^{126}Te(n,\alpha)^{123}Sn;\ ^{235}U(n,f)^{123}Sn.$$

Die ersten beiden Kernreaktionen sind normalerweise nur dann von Bedeutung, wenn entweder ein besonders hoher Anteil an schnellen Neutronen vorliegt, oder wenn das Ausgangsnuklid in der Matrix Hauptbestandteil ist bzw. einen extrem großen Wirkungsquerschnitt für die betreffende Reaktion besitzt. Da Antimon und Tellur in Gesteinen in noch geringerer Konzentration als Zinn vorkommen, haben auch schon frühere Autoren (z.B. HAMAGUCHI et al. [26])) diese Störungsmöglichkeiten bei der Aktivierungsanalyse von Zinn nicht berücksichtigt. Ebenso wurde in der vorliegenden Arbeit der Beitrag des als Spaltprodukt entstehenden ^{123}Sn vernachlässigt. Einerseits liegt ^{123}Sn mit einer Isobarenausbeute von 0,014% [16]) fast im Minimum der Spaltproduktverteilungskurve für Uran-235, andererseits ist die Häufigkeit von Uran in den bisher untersuchten Gesteinen hinreichend [26]) niedrig:
TURKOWSKY [79]) fand 0,59 ppm U im Standard-Diabas W-1,
JOHANNING [80]) 14,2 ppm U im Bärhalde-Granit Nr.219.

4.7. Berechnung der Ergebnisse

Die bei der Analyse gewonnenen Gammaspektren wurden durch einen Papierstreifendrucker ausgegeben. Da der verwendete Victoreen-800 Kanal-Analysator keine elektronische Einheit zur Integration über die Peak-Fläche besaß, wurde die Peakhöhe als Maß für die gammaspektrometrisch nachweisbare Aktivität des gesuchten Nuklids rechnerisch ermittelt. Das Verfahren zeigt Abb. 10 [79,81]). Hierbei wird ein Mittelwert für die gesamte Peakhöhe aus den 3 höchsten Impulszahlen pro Kanal sowie ein Mittelwert für den Untergrund aus zwei den Peak eingrenzenden Kanälen berechnet. Durch die Subtraktion der Untergrund-Aktivität, die bei Probe und Standard durchaus verschieden ist, wird ein besserer Wert für die Peak-Aktivität erhalten als bei instrumenteller Integration über die Peak-Fläche. Auf diese Weise können auch schwächere Peaks über einem gleichmäßigen Untergrund (wie bei ^{123}Sn, vergl. Abb. 6) sinnvoll ausgewertet und damit die Anforderungen an die radiochemische Reinheit verringert werden.

Das gewählte Verfahren ist, im Rahmen der hier erreichbaren Gesamt-Genauigkeit der Aktivierungsanalysen, hinreichend genau bei der Ermittlung der Peakhöhen und auch hinreichend proportional den gesuchten Nuklid-Aktivitäten (STÄRK [81]), TURKOWSKY [79])).

Wenn, wie im vorliegenden Falle, die Meßzeit (5 oder 10 Minuten) von vergleichbarer Größenordnung wie die Halbwertszeit (41 Minuten) ist, muß der Zerfall (Abnahme der Aktivität) während der Messung berücksichtigt werden [82]). Dies geschieht am zweckmäßigsten, indem man den fiktiven Zeitpunkt der Aktivitätsbestimmung um eine kleine Zeitdifferenz von der genauen Mitte der Meßzeit zum früheren hin verschiebt. Diese Zeitdifferenzen wurden für die Meßzeiten 5 und 10 Minuten nach den kürzlich erschienenen Tabellen von HOFFMAN und VAN CAMERIK [83]) berechnet. Es ergab sich, daß sie weit

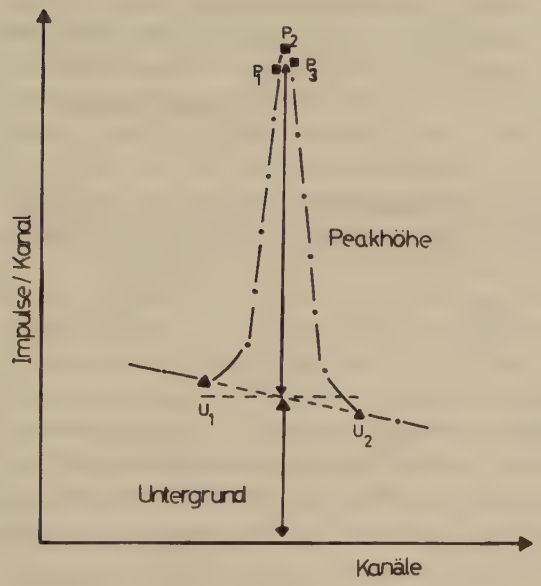

Abb.10 : Ermittlung der Peakhöhe (P)

$$P = \frac{P_1 + P_2 + P_3}{3} - \frac{U_1 + U_2}{2}$$

unter 1% der Meßzeiten liegen. Da die Unsicherheiten der Halb= wertszeit und des Beginns der Messungen erheblich größer sind, brauchte die Korrektur hier nicht vorgenommen zu werden.

Hingegen konnte die Aktivitätsabnahme zwischen der Messung von Probe und Standard nicht vernachlässigt werden. Nach der Gleichung für den radioaktiven Zerfall

$$N_t = N_o \cdot e^{-\lambda t}$$

und $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$, wobei T die Halbwertszeit sei, wurden die Impulszahlen der Analysenproben auf diejenigen Aktivitäten umgerechnet, die zur Zeit der Messung der Standardprobe noch vorgelegen hätten. Der Zeitabstand zwischen Beginn (bzw. Mitte) der Meßzeit von Probe und Standard betrug 5 oder 6 bzw. 11 Minuten.

Die Berechnungen zur Bestimmung der gesuchten Menge an Zinn in dem analysierten Gestein basieren nun auf dem einfachen Verhältnis:

$$\frac{N_x}{N_s} = \frac{m_x}{m_s}$$

wobei

N_x = Impulszahl im Peak für die Analysenmeßprobe, korrigiert für den Zerfall wie oben angegeben;

N_s = Impulszahl im Peak für die Standardmeßprobe;

m_x = gesuchte Menge an Zinn in der Analysenmeßprobe;

m_s = bekannte Menge an Zinn in der Standardmeßprobe.

Aus den in Kap. 4.3.3. aufgeführten Angaben über die Herstellung der Standards ließ sich m_s leicht zu 4,55 µg Sn berechnen.

Die Zinnmenge in der Gesteinsprobe (m_p) erhält man nach Berücksichtigung der chemischen Ausbeute des Trennungsganges (W), die als Dezimalbruch geschrieben wird:

$$m_p = \frac{m_x}{W}$$

Schließlich ergibt sich der Zinngehalt der Gesteinsprobe (C) zu

$$C = \frac{m_p}{m_a} = \frac{m_x}{W \cdot m_a}$$

wobei m_a die Einwaage an Gestein ist. Wenn man m_a in Gramm, m_x in Mikrogramm ausdrückt, erhält man direkt den Zinngehalt C in ppm Sn.

5. BESTIMMUNG VON ZINN IN GESTEINEN

5.1. Bärhalde-Granit

Der Entwicklung des Trennungsgangs wurde als realistische Matrix eine Granitprobe zugrundegelegt, die von H. JOHANNING und P. HAHN-WEINHEIMER (Forschungsstelle für Geochemie am Institut für Mineralogie der TH München) gewonnen und beschrieben wurde. Sie stammt vom Bärhalde-Granit, einem varistischen Intrusionskörper des Südschwarzwaldes. Die hier verwendete Probe führt die Institutsbezeichnung "W-4" und ist Probe Nr. 219 in der Arbeit von JOHANNING [80]), der die Verteilung von K, Ca und 8 Spurenelementen im Granitkörper röntgenfluoreszenzanalytisch bzw. mit Hilfe der natürlichen α-Aktivität bestimmt hat. Der Gehalt an Zinn konnte auf diese Weise nicht ermittelt werden, so daß Werte für Zinn im Bärhalde-Granit bisher fehlten.

Die Ergebnisse der Zinn-Analysen bringt Tabelle 6. Die Werte liegen höher als bei anderen, in neuerer Zeit analysierten Graniten (s. Kap. 2.1., Tab. 1). Der Grund hierfür kann in der Tatsache gesehen werden, daß der Bärhalde-Granit hinsichtlich Paragenese und Geochemie zinnführenden Graniten des Erzgebirges ähnlich ist [84]).

Tabelle 6 : Zinn-Bestimmungen im Bärhalde-Granit, Probe Nr. 219

17,4 ppm Sn
18,6
16,0
16,9
17,2 $\pm$ 1,3 ppm Sn Mittelwert

5.2. Standard-Diabas W-1

Zur Kontrolle der Verläßlichkeit der hier neuentwickelten Zinnbestimmungsmethode wurden Analysen eines Gesteins durchgeführt, von dem schon eine Reihe von Zinndaten in der Literatur vorliegen. Für Vergleichsanalysen zur Bestimmung von Spurenelementen in geologischen Proben hat sich die Verwendung zweier Standard-Gesteine (genauer: Referenz-Gesteine) eingebürgert, nämlich des Standard-Granits G-1 und des Standard-Diabases W-1. Diese beiden Proben wurden 1951 vom U.S. Geological Survey eingeführt und sind seit einigen Jahren vergriffen. Eine kleine Menge des Standards W-1 konnte für die vorliegende Arbeit noch zur Verfügung gestellt werden, von dem Standard G-1 war leider nichts mehr erhältlich.

Tabelle 7 zeigt die gefundenen Analysenwerte für den Gehalt an Zinn in W-1; in ihr sind auch die Werte früherer Zinnbestimmungen der Literatur (vergl. Kap. 2.1. und 2.5.) zum Vergleich aufgeführt. Die von HAMAGUCHI et al. [8]) publizierten Daten (Neutronenaktivierungsanalyse über den ß-Strahler ^{121}Sn) erscheinen bisher als die zuverlässigsten.

5.3. Diskussion der Ergebnisse

Obgleich vorläufig erst relativ wenige Analysenergebnisse vorliegen, erscheinen die Reproduzierbarkeit (= precision) und die Genauigkeit (= accuracy) der beschriebenen neuen Methode doch als recht gut. Die maximalen Schwankungen der Einzelwerte liegen um weniger als 10% unter bzw. über dem Mittelwert. Diese Schwankungsbreite hält sich durchaus im Rahmen der allgemein bei ähnlichen geochemischen Analysen

Tabelle 7 : Zinn-Bestimmungen im Standard-Diabas W-1

Autoren	Methode	Zinn-Gehalt (ppm) Analysenwerte	Mittelwert
Diese Arbeit		3,7; 3,1	3,4 ± 0,3
HAMAGUCHI et al. (1962) [8]	Aktivierungsanalyse (^{121}Sn)	4,3; 3,9; 2,4; 2,8	3,4 ± 1,0
BROWN und WOLSTENHOLME (1964) [52]	Festkörper-Massenspektrometrie mit Funkenionenquelle		2
TAYLOR (1965) [53]	"		1,0
NICHOLLS et al. (1967) [55]	"		2,1
TUREKIAN (1957) [43]	Emissions-Spektrographie	< 2	
BROOKS et al. (1960) [10]	"	8,7; 8,7	8,7
CLARK und SWAINE (1962) [44]	"	< 20	
INGAMELLS und SUHR (1963) [46]	"		2,5
PAVLENKO und POPOVA (1964) [48]	"		2,5
SCHROLL und WENINGER (1965) [49]	"		2,3 ± 0,2
ONISHI und SANDELL (1957) [11]	Kolorimetrie	2,5; 3,0	2,8 ± 0,3
CARMICHAEL und McDONALD (1961) [40]	"	2,5; 2,5	2,5
McDONALD und STANTON (1962) [39]	"	2,6; 2,7; 2,8; 2,6; 2,8	2,7 ±

durch Aktivierung mit Trennungsgang erreichbaren Abweichungen (vergl. z.B. TANNER und EHMANN [85]). Die Genauigkeit läßt sich bisher nur an Hand der W-1-Analysen prüfen. Die gefundenen Werte (3,4 ± 0,3 ppm Sn) stimmen mit den Literaturdaten, besonders denen von HAMAGUCHI et al. [8] (3,4 ± 1,0 ppm Sn), sehr gut überein.

Der Hauptbeitrag zu den Einzelfehlern (Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert) stammt sicherlich aus den statistischen Schwankungen des radioaktiven Zerfalls, da die Impulszahlen im Peak oft noch recht klein sind. Bei N = 500 Imp./ 5 min./Kanal ist die Standardabweichung $s = N^{1/2} = 22$ oder etwa 5%. Die Impulszahlen können bei zukünftigen Analysen vor allem gesteigert werden durch längere Meßzeiten (z.B. 10 Minuten und mehr) und durch eine noch schnellere Aufarbeitung und Trennung der Probe.

Eine weitere Fehlerquelle kann in möglichen Inhomogenitäten der Analysenproben liegen. Gerade in neuerer Zeit tauchen in der Literatur (z.B. [85]) öfters Hinweise auf Inhomogenitäten sogar in den äußerst sorgfältig hergestellten Referenzgesteinen (Standards) auf, die z.T. zu erheblichen Schwankungen der Analysenergebnisse führten.

Als größter Vorteil der hier beschriebenen Spurenbestimmungsmethode für Zinn erscheint der relativ geringe Zeitbedarf für eine Analyse. Vom Ende der Bestrahlung bis zur Messung, also für Abklingzeit, Transport vom Reaktor, Aufschluß der Probe und Trennungsgang waren 1,5 bis höchstens 2 Stunden nötig. Bei weiterer Einübung sind durchaus noch Verkürzungen der Bearbeitungszeit denkbar, ebenso bei Unterstützung durch eine technische Hilfskraft. Auf diese Weise könnte die Impulszahl bei der Messung erhöht und damit der Fehler verringert werden, und es könnte eine recht große Anzahl von Proben untersucht werden. Bei allen in der Literatur bisher beschriebenen aktivierungsanalytischen

Zinnbestimmungen von geochemischen Proben ist der Zeit= bedarf höher, z.B. in der Modellvorschrift bei BOWEN und GIBBONS [23]) über 4 Stunden, bei HAMAGUCHI et al. [26]) 3 Stunden reine Trennzeit und vorher über 24 Stunden Ab= klingzeit. Der Arbeitsaufwand und der Bedarf an Geräten und Chemikalien ist recht gering, abgesehen davon, daß ein Kernreaktor am Arbeitsort und ein Gammaspektrometer benötigt werden. Der besondere Vorzug der hier beschriebenen neuen Methode, bei der erstmals das 41 min-Isotop ^{123}Sn verwendet wurde, ist erstens darin zu sehen, daß ein Gamma= strahler benutzt werden konnte. Außerdem ist sie weniger kompliziert als frühere Verfahren und leichter einzuüben. Unter dem Zwange der kurzen Halbwertszeit konnte drittens die gesamte Bearbeitungszeit mit Erfolg verringert werden.

In der Literatur (z.B. FLEISCHER und STEVENS [86]), RINGWOOD [87])) wird häufig die Forderung nach weiteren unabhängigen Zinn-Analysen mit neuen Methoden und nach wesentlich mehr Daten über das Vorkommen von Zinn in terrestrischen und extra= terrestrischen Materialien erhoben. Die hier entwickelte Methode erscheint geeignet, auf relativ schnelle und be= queme Weise eine größere Anzahl von Proben auf den Gehalt an Zinn im ppm-Bereich zu analysieren. An Proben kämen vor allem in Frage:

(1) die in der Zwischenzeit vom USGS und anderen Institutionen herausgebrachten vielen neuen Standard-Gesteine. Für diese sind noch keine Zinn-Werte bekannt, d.h. die (spektrochemischen) Übersichtsanalysen der Spuren= elemente bringen Angaben wie : "<20 ppm Sn" [88]);

(2) eine Vielfalt von geochemischen Proben, z.B. Gesteine, Flach- und Tiefseesedimente;

(3) abgetrennte Mineral-Fraktionen;

(4) Meteoriten, Tektite und später eventuell Proben der Mondoberfläche.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Über das Vorkommen von Zinn in der Erdkruste und bei geochemischen Verteilungsprozessen sowie seine kosmische Häufigkeit liegen noch nicht genügend Daten vor. In dieser Arbeit wurde daher eine Methode entwickelt, mit der das Element Zinn als Spurenbestandteil in geochemischen Proben mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt werden kann. Die nuklearen Eigenschaften der natürlichen Zinnisotope wurden im Hinblick auf die bei der Aktivierungsanalyse auftauchenden Probleme untersucht.

Vorversuche, die die mögliche Verwendung des reinen weichen Betastrahlers ^{121}Sn für die Aktivierungsanalyse zum Ziel hatten, werden kurz beschrieben. Durch Fällung mit Perchlorsäure, Phenylarsonsäure und Kupferron konnten keine Niederschläge erzeugt werden, die zur Zählung weicher Betastrahlung hinreichend geeignet waren. Ein neues Verfahren wurde ausgearbeitet und hier im Zusammenhang gekürzt dargestellt, mit dem dünne, gleichmäßige, festhaftende Schichten von metallischem Zinn hergestellt werden können. Hierbei wird in der Probelösung gasförmiges Stannan (SnH_4) erzeugt, dieses in einer geschlossenen Apparatur gereinigt und sehr schnell an einer Quarzglasscheibe durch Erhitzen zersetzt, wobei Zinnfilme sehr einheitlicher Stärke mit einer Flächendichte von etwa 1 mg/cm^2 entstehen.

Zur aktivierungsanalytischen Zinnbestimmung wurde wegen der Vorteile der Gammaspektrometrie der Gammastrahler ^{123}Sn mit 41 Minuten Halbwertszeit herangezogen. Hierfür mußte eine Arbeitsmöglichkeit direkt an einem Kernreaktor hohen Neutronenflusses gefunden und ein neuer, schnellerer radiochemischer Trennungsgang für Zinn in einer Silicatmatrix entwickelt werden.

Gesteinsproben von 100 bis 200 mg wurden zusammen mit Ver= gleichsstandards im Forschungsreaktor München eine Stunde lang bei einem Fluß von 10^{13} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von 20 Minuten und einer Transportdauer von etwa 5 Minuten wurden die Proben durch alkalische Schmelze aufge= schlossen und einem Trennungsgang mittels Flüssig-Flüssig-Extraktionen unterworfen, der schnell und in guter Ausbeute und Selektivität verlief. Es wurde jeweils zweimal mit Thenoyltrifluoraceton in Methylisobutylketon extrahiert, zur weiteren radiochemischen Reinigung mehrfach mit einer wäßrigen Lösung von $H_2SO_4/NH_4Cl/H_2O_2$ geschüttelt und schließ= lich das Zinn mit Weinsäurelösung rückextrahiert.

Die flüssigen Meßproben wurden sofort gammaspektrometrisch gemessen und der Peak bei 153 keV ausgewertet. Als Standard (Neutronenflußmonitor) wurde eine Lösung mit 0,1 mg Sn/ml in der gleichen Position mitbestrahlt und ein Aliquot ent= sprechend gemessen.

Die chemische Ausbeute der Trennung wurde durch Zugabe des Isotops ^{113}Sn (118 d) als Tracer zusammen mit 20 mg in= aktivem Zinn-Träger bestimmt. ^{113}Sn hat selbst keine Gamma= strahlung geeigneter Energie, zerfällt aber zu ^{113m}In (1,7 h), das einen Gammapeak bei 393 keV besitzt. Nach etwa einem Tag hat sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen ^{113}Sn und ^{113m}In eingestellt, so daß dann der 393 keV-Peak zur Zinn= bestimmung benutzt werden kann. Als Vergleichsprobe diente eine gleiche Menge der ^{113}Sn-Tracer- und Träger-Lösung.

Durchweg wurden Gesamt-Ausbeuten der Trennung um 45% gefunden. Der Zeitbedarf für eine Analyse vom Ende der Bestrahlung bis zur Messung betrug 1,5 Stunden. Die erzielte radiochemische Reinheit reichte zur Auswertung der Peaks völlig aus. Bei den bisherigen Analysen konnte der Bereich von 1 bis 10 ppm Sn gut erfaßt werden.

Als praktische Anwendung der ausgearbeiteten Analysen=
methode wurden zwei Gesteinsproben untersucht. Im Bär=
halde-Granit aus dem Südschwarzwald wurde eine Konzentration
von 17,2 ppm Sn gefunden, in dem USGS-Standard-Diabas W-1
ein Mittelwert von 3,4 ppm Sn, der mit Literaturdaten sehr
gut übereinstimmt.

7. DANKSAGUNGEN

Es ist mir eine angenehme Aufgabe, allen meinen Dank auszusprechen, die durch ihre Unterstützung diese Arbeit ermöglicht haben, insbesondere

am Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Herrn Prof. Dr. K. STARKE, unter dessen Leitung diese Untersuchung durchgeführt wurde, für seine Förderung und stets gewährte Hilfe;

am Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München in Garching, wo die Untersuchungen zur Aktivierungsanalyse mit dem kurzlebigen ^{123}Sn vorgenommen wurden

Herrn Prof. Dr. H.J. BORN, der mir großzügig Gastrecht am Institut und alle notwendige Unterstützung bot sowie in Diskussionen reges Interesse an meiner Arbeit zeigte;

Herrn Dr. H. STÄRK für vielfältige wertvolle Anregungen und fruchtbare Gespräche;

Herrn Dr. C. TURKOWSKY für die freundliche Überlassung der Gesteinsproben;

Herrn Dipl.-Phys. J. KEMMER für die Aufnahme der Gammaspektren mit dem Ge(Li)-Detektor;

der Bestrahlungsgruppe des Forschungsreaktors München für die zahlreichen Neutronenaktivierungen;

am Department of Chemistry der University of Kentucky in Lexington, Ky. (USA), wo die Vorversuche zur Entwicklung des Trennungsgangs und die Arbeiten mit dem weichen Betastrahler ^{121}Sn ausgeführt wurden

Herrn Prof. Dr. W.D. EHMANN für wertvolle Diskussionen, Beratung bei der Themenstellung der Arbeit sowie bereitwillig gestattete Benutzung seiner radiochemischen Labors;

seinen Mitarbeitern in der Radiochemistry Research Project Group für Anregungen und freundliche Unterstützung;

Herrn Dr. K.W. LIEBERMAN für wichtige Hinweise und großzügiges Entgegenkommen bei der Aktivierung von Proben im Reaktor des Argonne National Laboratory;

dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, Bad Godesberg, für die Zuerkennung eines NATO-Stipendiums, das meinen einjährigen Forschungsaufenthalt in den USA 1964/65 ermöglichte.

8. LITERATURVERZEICHNIS

(1) L.H.ALLER: "The Abundances of the Elements" New York, 1961

(2) H.E.SUESS, H.C.UREY: Rev. Modern Phys. 28, 53 (1956)

(3) A.AMIRUDDIN: "Tungsten Abundances in Terrestrial and Extraterrestrial Materials by Neutron Activation Analysis"
Ph.D. Dissertation, Univ. of Kentucky, 1961

(4) J.L.SETSER: "Determination of Zirconium and Hafnium in Meteorites, Sediments, and Terrestrial Materials by Neutron Activation Analysis"
M.S. Thesis, Univ. of Kentucky, 1963

(5) R.A.SCHMITT: Proc. Sympos. "Programming and Utilisation of Research Reactors", Wien 1961, S. 285
New York

(6) J.R.VOGT: "The Non-Destructive Determination of Silicon and Oxygen in Meteorites by Fast Neutron Activation Analysis"
USAEC-Report ORO-2670-10 (1. April 1966)

(7) H.HAMAGUCHI et al.: Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1039 (1964)

(8) -- " -- -: Geochim. Cosmochim. Acta 26, 503 (1962)

(9) Masako SHIMA: Geochim. Cosmochim. Acta 28, 517 (1964)

(10) R.R.BROOKS, L.H.AHRENS, S.R.TAYLOR: Geochim. Cosmochim. Acta 18, 162 (1960)

(11) H.ONISHI, E.B.SANDELL: Geochim. Cosmochim. Acta 12, 262 (1957)

(12) J.W.WINCHESTER, A.H.W.ATEN jr.: Geochim. Cosmochim. Acta 12, 57 (1957)

(13) V.L.BARSUKOV: Geochemistry 1957, 41

(14) P.KOLBE: Geochim. Cosmochim. Acta 29, 153 (1965)

(15) V.M.GOLDSCHMIDT, C.PETERS: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1933, 278

(16) W.SEELMANN-EGGEBERT et al.: Nuklidkarte, 2. Aufl. (1961) (Herausg. B.Min. Atomkernenergie, Bad Godesberg)

(17) G.H.MORRISON: in "Analytical Chemistry 1962", S. 320
Amsterdam, 1962

(18) H.P.YULE: Anal. Chem. 37, 129 (1965)

(19) F.GIRARDI, G.GUZZI, J.PAULI: "Data Handbook for Sensitivity Calculations in Neutron Activation Analysis" EUR 1898.e (E.A.E.C.-Euratom), 1965

(20) F.BAUMGÄRTNER: Kerntechnik 3, 356 (1961)

(21) W.E.NERVIK: "The Radiochemistry of Tin" NAS-NS 3023 (Radiochemistry of the Elements), 1960

(22) J.P.CALI et al.: Report ERD-CRRC-TM-57-103 (1957)

(23) H.J.M.BOWEN, D.GIBBONS: "Radioactivation Analysis", S. 250; Oxford, 1963

(24) Barbara A.THOMPSON, Barbara M.STRAUSE, M.B.LEBOEUF: Anal. Chem. 30, 1023 (1958)

(25) A.I.WILLIAMS: Analyst 84, 433 (1959)

(26) H.HAMAGUCHI et al.: Anal. chim. Acta 30, 335 (1964)

(27) A.I.KALININ, R.A.KUZNETSOV, V.V.MOISEEV, A.N.MURIN: Doklady Akad. Nauk SSSR 141, 98 (1961)

(28) A.I.KALININ, R.A.KUZNETSOV, V.V.MOISEEV: Radiokhimiya 4, 575 (1962)

(29) F.GIRARDI, R.PIETRA: Anal. Chem. 35, 173 (1963)

(30) P.O.WESTER, D.BRUHNE, K.SAMSAHL: Intern.J.Appl. Rad. Isot. 15, 59 (1964)

(31) J.F.EMERY, W.T.MULLINS, L.C.BATE, G.W.LEDDICOTTE: Report TID-7629, S. 239...44 (1961)

(32) W.J.ROSS: Anal. Chem. 36, 1114 (1964)

(33) W.GEBAUHR, J.MARTIN: Intern. J. Appl. Rad. Isot. 4, 173 (1959)

(34) W.GEBAUHR: Radiochim. Acta 4, 191 (1965)

(35) W.GEBAUHR: Radiochim. Acta 5, 8 (1966)

(36) V.R.NEGINA, V.N.ZAMYATNINA: Zhur. Anal. Khim. 16, 209 (1961)

(37) M. CSAJKA: Talanta 14, 1360 (1967)

(38) H.BORCHERT, J.DYBEK: Chemie d. Erde 20, 137 (1960)

(39) A.J.McDONALD, R.E.STANTON: Analyst 87, 600 (1962)

(40) I.CARMICHAEL, A.McDONALD: Geochim. Cosmochim. Acta 22, 87 (1961)

(41) E.N.POLLOCK, L.P.ZOPATTI: Anal. Chem. 37, 290 (1965)

(42) L.H.AHRENS, J.P.WILLIS, C.O.OOSTHUIZEN: Geochim. Cosmochim. Acta 31, 2169 (1967)

(43) K.K.TUREKIAN: Science 126, 745 (1957)

(44) M.C.CLARK, D.J.SWAINE: Geochim. Cosmochim. Acta 26, 511 (1962)

(45) G.F.IVANOVA: Geochemistry 1963, Nr. 5, 492

(46) C.O.INGAMELLS, N.H.SUHR: Geochim. Cosmochim. Acta 27, 897 (1963)

(47) R.H.FILBY: Geochim. Cosmochim. Acta 28, 265 (1964)

(48) L.I.PAVLENKO, V.S.POPOVA: Zavodskaya Lab. 30, 699 (1964)

(49) E.SCHROLL, M.WENINGER: Mikrochim. Acta 1965, 378

(50) Z.I.PETROVA, V.A.LEGEYDO: Geochemistry Intern. 2, 301 (1965)

(51) V.V.LYAKHOVICH: Geochemistry Intern. 2, 10 (1965)

(52) R.BROWN, W.A.WOLSTENHOLME: Nature 201, 598 (1964)

(53) S.R.TAYLOR: Nature 205, 34 (1965)

(54) S.R.TAYLOR: Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1121 (1966)

(55) G.D.NICHOLLS, A.L.GRAHAM, Elizabeth WILLIAMS, Margaret WOOD: Anal. Chem. 39, 584 (1967)

(56) J.R. DE LAETER, P.M.JEFFERY: J. Geophys. Res. 70, 2895 (1965)

(57) " " : Geochim. Cosmochim. Acta 31, 969 (1967)

(58) H.HAMAGUCHI et al.: J. Atomic Energy Soc. Japan 3, 44 (1961)

(59) W.KIESL: Z. anal. Chem. 227, 13 (1967)

(60) W.J.PRICE: "Nuclear Radiation Detection", 2nd Ed., S. 128; New York, 1964

(61) G.K.SCHWEITZER, B.R.STEIN: Nucleonics 7, No. 3, 71 (1950)

(62) H.KIEFER: Chemie-Ingenieur-Technik 37, 1020 (1965)

(63) N.H.FURMAN (Ed.): "Scott's Standard Methods of Chemical Analysis" - 6th Ed., Vol. 1; S. 1079, 1324; Princeton, N.J., 1962

(64) M.P.MENON, N.K.ARAS, J.W.IRVINE, Jr.: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 767 (1965)

(65) A.E.GREENDALE, D.L.LOVE: Anal. Chem. 35, 1712 (1963)

(66) D.SCHMIDT: "Abtrennung von Radiozinn und Erzeugung dünner Zinnproben zur Messung weicher Betastrahlung" Diplom-Arbeit, Univ. Marburg, 1966

(67) D.SCHMIDT, K.STARKE: Chem. Zvesti 21, 579 (1967)

(68) G.W.SCHAEFFER, M.EMILIUS: J. Amer. Chem. Soc. 76, 1203 (1954)

(69) K.ZUBER: Report CNAEM-35 (Mai 1966)

(70) J.R.STOKELEY, F.L.MOORE: Anal. Chem. 36, 1203 (1964)

(71) K.KNOPF: FRM-Bericht Nr. 84 (Okt. 1966)

(72) K.W.LIEBERMAN: "The Determination of Bromine in Terrestrial and Extraterrestrial Materials by Neutron Activation Analysis" Ph.D. Dissertation, Univ. of Kentucky, 1966 USAEC-Report ORO-2670-13 (1. Juli 1966)

(73) G.G.GOLES, E.ANDERS: Geochim. Cosmochim. Acta 26, 723 (1962)

(74) U.SCHINDEWOLF: Geochim. Cosmochim. Acta 19, 134 (1960)

(75) L.H.AHRENS, W.R.LIEBENBERG: Amer. Min. 35, 571 (1950)

(76) H.ONISHI, E.B.SANDELL: Analyt. chim. Acta 14, 153 (1956)

(77) R.L.HEATH: "Scintillation Spectrometry" Gamma Ray Spectrum Catalogue, 2nd Ed., Vol. 2 Report IDO-16880-2 (Aug. 1964)

(78) C.E.CROUTHAMEL (Ed.): "Applied Gamma-Ray Spectrometry" Oxford, 1960

(79) C.TURKOWSKY: "Beiträge zur quantitativen Spurenbestimmung der Elemente Uran und Thorium in geologischen Materialien unter Verwendung der Neutronenaktivierung" Dissertation, TH München, 1966

(80) H.JOHANNING: "Die Verwendung von geochemischen Leitelementen - ein Beitrag zur Klärung der geologischen Stellung des Bärhalde-Granites (Südschwarzwald)" Dissertation, TH München, 1966

(81) H.STÄRK (Inst. f. Radiochemie, Garching): Persönl. Mitteilung, Juni 1967

(82) W.S.LYON, Jr. (Ed.): "Guide to Activation Analysis", S. 77; Princeton, 1964

(83) B.W.HOFFMAN, S.B.VAN CAMERIK: Anal. Chem. 39, 1198 (1967)

(84) H.JOHANNING (Forschungsstelle f. Geochemie am Inst. f. Mineralogie der TH München): Persönl. Mitteilung, 20.3.1968

(85) J.T.TANNER, W.D.EHMANN: Geochim. Cosmochim. Acta 31, 2007 (1967)

(86) M.FLEISCHER, R.E.STEVENS: Geochim. Cosmochim. Acta 26, 525 (1962)

(87) A.E.RINGWOOD: Geochim. Cosmochim. Acta 30, 41 (1966)

(88) F.J.FLANAGAN: Geochim. Cosmochim. Acta 31, 289 (1967)

L e b e n s l a u f

Am 17. September 1936 wurde ich in Gießen als Sohn des Ingenieurs Gustav Schmidt und seiner Ehefrau Juliane Schmidt, geb. Stark, geboren.

Von Herbst 1942 bis April 1945 besuchte ich die Volksschule in Planegg bei München, danach von November 1945 bis Juli 1946 die Volksschule in Holzhausen/Eder, Kreis Frankenberg. Von August 1946 bis Mai 1950 war ich Schüler des Gymnasiums in Berleburg/Westfalen, anschließend wechselte ich zum Realgymnasium Biedenkopf/Lahn über, wo ich am 3. März 1955 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1955 begann ich an der Philipps-Universität Marburg das Studium der Naturwissenschaften und später der Chemie. Am 20. Juli 1960 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, am 1. November 1963 das mündliche Diplomchemiker-Hauptexamen.

Meine Diplom-Arbeit fertigte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Starke am Institut für Kernchemie der Universität Marburg in der Zeit von Januar 1964 bis November 1966 an. Dazwischen war ich von September 1964 bis November 1965 in den USA als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes am Department of Chemistry der University of Kentucky in Lexington, Ky. tätig.

Die vorliegende Dissertation entstand ebenfalls am Institut für Kernchemie unter Leitung von Prof. Starke. Die experimentellen Arbeiten führte ich von Mai 1967 bis Februar 1968 als Gast am Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München in Garching aus.